POLSKA AKADEMIA NAUK

Zakład Katalizy na Metalach
Instytut Chemii Fizycznej

Wojciech JUSZCZYK

CHARAKTERYZACJA WYBRANYCH NOŚNIKOWYCH KATALIZATORÓW BIMETALICZNYCH ZAWIERAJĄCYCH PALLAD

Praca doktorska
wykonana pod kierunkiem
doc. dr hab. Zbigniewa KARPIŃSKIEGO

Warszawa 1994

Panu Doc. dr hab. Zbigniewowi Karpińskiemu, mojemu Promotorowi, składam serdeczne podziękowanie za opiekę, życzliwość i cenne rady udzielane w trakcie wykonywania i pisania niniejszej pracy.

Panu Dr Jerzemu Pielaszkowi pragnę podziękować za pomoc i cenne dyskusje.

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP

Układy typu metal/nośnik stanowią bardzo ważną klasę katalizatorów. Do najczęściej stosowanych metali należą pierwiastki przejściowe grup 8-11 (Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Ag, Cu), zaś nośnikami są tlenki, np. Al_2O_3, SiO_2, MgO, zeolity oraz węgiel. Katalizatory te używane są w procesach reformingu ropy naftowej, jej hydrooczyszczania przed dalszą obróbką, w syntezie amoniaku i metanolu, produkcji H_2SO_4, w utlenianiu amoniaku, w wielu procesach katalitycznych syntez, modyfikacji (np. uwodornianiu, czy karbonylowaniu) itp.

Wprowadzenie drugiego metalu do katalizatora metal/nośnik może spowodować jego korzystną modyfikację; można w ten sposób poprawić jego aktywność, selektywność lub stabilność. Przykładowo, wprowadzenie ołowiu do palladu (katalizator Lindlara) powoduje wzrost selektywności w kierunku selektywnego uwodorniania np. potrójnego wiązania C≡C do podwójnego, C=C. Podobnie, domieszkowanie platynowego katalizatora reformingowego renem lub irydem ma korzystny efekt dla jego stabilności.

Struktura układów silnie zdyspergowanych metali na nośnikach jest niezwykle skomplikowana. Ma się tu do czynienia z cząstkami metali o wymiarach rzędu od kilku do kilkudziesięciu Å. Ich kształt może być różny, a szczegóły budowy w skali zbliżonej do atomowej są wciąż niejasne. Cząstki znacznie mniejsze od 20 Å mogą tracić charakter metaliczny; zmieniają się ich własności takie jak temperatura topnienia, odległości międzyatomowe itp. Dodatkowo sprawę komplikuje istnienie nośnika, który pełniąc funkcję stabilizatora wysokiej dyspersji metalu, oddziaływuje przynajmniej na pewną część atomów metalu. Im wyższa jest dyspersja metalu, tym mniejszy jest średni wymiar jego cząstek. Powoduje to wzrost granicy faz metal-nośnik i oddziaływanie nośnika na większą część atomów metalu.

Pełne scharakteryzowanie układu metal/nośnik w skali zbliżonej do atomowej przyczyni się w przyszłości do zrozumienia

problemów istotnych dla katalizy heterogenicznej:

1. Pozwoli na precyzyjne określenie centrów aktywnych danego katalizatora w konkretnej reakcji,
2. Pozwoli na stworzenie pełnych podstaw dla preparatyki takich obiektów: całkowitą kontrolę wielkości i rozkładu cząstek metalu, oddziaływań metal-nośnik oraz wpływu różnych domieszek.

Uważa się, że pełne scharakteryzowanie układu metal/nośnik będzie możliwe dzięki zastosowaniu nowoczesnych metod fizyki powierzchni. Jednakże, w obecnym stanie zaawansowania tych metod, uzyskać można najczęściej jedynie niepełną charakterystykę obiektów. Wprowadzenie dodatkowego składnika, np. drugiego metalu, do fazy aktywnej katalizatora metal/nośnik komplikuje już i tak trudną sytuację. Dochodzi bowiem element niepewności związany ze stopniem wymieszania obu metali w całej masie katalizatora (różnice między składem chemicznym poszczególnych cząstek fazy aktywnej) oraz w obrębie poszczególnych cząstek (np. możliwość segregacji powierzchniowej któregoś ze składników). Celowym wydaje się uzyskanie wysokiego stopnia jednorodności układu bimetal/nośnik. W przeciwnym wypadku, katalityczny efekt takiego układu przypominałby raczej działanie mieszaniny mechanicznej dwóch metali, bez możliwości skorzystania z efektów synergetycznych, leżących u podstaw koncepcji użycia stopów jako katalizatorów.

Niniejsza praca była podjęta jako próba charakteryzacji nośnikowych układów bimetalicznych zawierających pallad. Zainteresowanie katalizatorami palladowymi w Zakładzie Katalizy na Metalach Instytutu Chemii Fizycznej PAN zaowocowało studiami, które przyczyniły się w znacznym stopniu do wyjaśnienia ich katalitycznego zachowania w reakcji selektywnego uwodorniania alkinów oraz dienów, a także w konwersji węglowodorów nasyconych. Zaobserwowano szereg istotnych zmian w katalizatorze, wywołanych jego obróbką lub reakcją. Sprzężenie metod fizycznych z sondami katalitycznymi pozwoliło na stwierdzenie powstawania krzemku

palladu w wyniku wysokotemperaturowej (>450°C) redukcji katalizatora Pd/SiO_2 [1-3] lub powstawania elektrodatniej formy palladu w katalizatorze Pd/Al_2O_3 [4,5].

Niniejsza praca stanowi kontynuację badań obiektów zawierających pallad, rozszerzając ich zakres na układy dodatkowo skomplikowane obecnością drugiego metalu. Podstawowymi problemami w tej pracy były:

1. Zbadanie możliwości uzyskania układów o wysokiej dyspersji metalu.
2. Zbadanie stopnia wymieszania palladu z drugim metalem w całej objętości katalizatora.
3. Oszacowanie segregacji powierzchniowej w fazie aktywnej katalizatora.
4. Ocena przydatności stosowanych sond chemicznych, takich jak reakcja katalityczna, temperaturowo-programowana redukcja czy chemisorpcja dla scharakteryzowania układu bimetal/nośnik.

Jako nośnik fazy aktywnej zastosowano krzemionkę, zaś dodatkami modyfikującymi pallad były kobalt, miedź i złoto, tzn. badano układy $Pd-Co/SiO_2$, $Pd-Cu/SiO_2$ oraz $Pd-Au/SiO_2$. Pewną część pracy poświęcono badaniom oddziaływania fazy aktywnej z krzemionką.

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. Znaczenie nośnikowych katalizatorów bimetalicznych w technologii

Katalizatory bimetaliczne od dawna są przedmiotem zainteresowania technologicznego. Największe zastosowanie przemysłowe znalazły układy Pt-M/Al_2O_3, gdzie M = Re [6] oraz Sn, Ge, Ir [7] i Rh [8] w reformingu ropy naftowej. Przedmiotem patentów były również domieszkowane złotem katalizatory reformingowe na bazie palladu [9], platyny i irydu.

Procesem o olbrzymiej skali przemysłowej jest hydroodsiarczanie czy hydroodazotowanie ropy, które prowadzi się w obecności katalizatorów CoMo/Al_2O_3 lub NiMo/Al_2O_3.

Utlenianie amoniaku odbywa się na siatkach wykonanych ze stopu Pt-Rh. Podobne układy stopowe wykorzystuje się jako istotny komponent katalizatorów znajdujących się w tłumikach samochodowych, służących do ograniczenia szkodliwej emisji.

Monografia Rylandera [10] opisuje wykorzystanie wielu układów stopowych w katalitycznym selektywnym uwodornianiu. Do najczęściej stosowanych należą układy Pt-Pd/C, Pt-Ru/C, Pd-Zn/C, Pd-Au/C czy Pd-Cu/Al_2O_3. Jednym z najczęściej stosowanych katalizatorów selektywnego uwodorniania jest katalizator Lindlara, Pd-Pb/$CaCO_3$, dodatkowo modyfikowany chinoliną [11].

Artykuł Allisona i Bonda podaje przykłady zastosowania przemysłowego stopów Pd-Ag i Pd-Au [12].

2.2. Teoria katalizy heterogenicznej na stopach metali przejściowych

Duże znaczenie technologiczne katalizatorów stopowych od dawna stymulowało badania podstawowe nad tymi układami. W początkowym okresie poszukiwano korelacji własności

katalitycznych ze strukturą elektronową stopów metali przejściowych. W latach 50-ych dysponowano modelem tzw. sztywnych pasm, zaproponowanym przez Motta [13]. Model ten polega na założeniu, że dwa metale tworzące stop, np. Ni i Cu mają taki sam układ pasm 3*d* i 4*s*, a różnią się jedynie ich wypełnieniem, zaś ich stopy mają strukturę pasmową nie zmienioną w stosunku do czystych składników. Wypełnienie pasm zależy od liczby elektronów wnoszonych przez Ni i Cu. Atom Cu zawiera jeden elektron więcej od atomu Ni, stąd zastąpienie jednego atomu Ni jednym atomem Cu zwiększa jedynie liczbę elektronów w paśmie *d* stopu. Dodatek elektronów do sieci Ni będzie powodować pewien wzrost energii Fermiego. Uzasadnieniem tego jest fakt, że gęstość stanów w paśmie 3*d* jest dużo wyższa niż w paśmie 4*s*, stąd wszystkie dodatkowe elektrony będą przechodzić do pasma 3*d* stopu. Dla pewnego stężenia Cu (60 % at.) następuje zapełnienie dziur w paśmie *d*. Ponieważ niektóre objętościowe własności stopów (np. magnetyczne) dość dobrze były opisywane modelem sztywnych pasm, szukano analogicznego związku z własnościami katalitycznymi i chemisorpcyjnymi. W pewnych przypadkach rzeczywiście stwierdzono nagłe zmiany aktywności katalitycznej gdy następowało zapełnienienie dziur w paśmie *d* (uwodornianie benzenu na Ni-Cu [14]). Jednakże gdy w wielu innych przypadkach nie stwierdzono takiej korelacji, powstały wątpliwości co do słuszności zastosowania tej "objętościowej" teorii do wyjaśnienia własności powierzchniowych. Dodatkowe zastrzeżenia ekspertów fizyki metali odnośnie generalnej stosowalności modelu Motta do wyjaśnienia nawet własności objętościowych stopów doprowadziły do odrzucenia tego modelu w rozważaniach katalitycznych.

W końcu lat 60-ych i w latach 70-ych, nowe modele struktury elektronowej stopów (modele: "minimum polarity" [15] i "coherent potential approximation" [16-18]) okazały się poprawniejsze dla opisu własności objętościowych stopów metali przejściowych. Zastosowanie tego drugiego modelu do wyjaśnienia własności katalitycznych przez Poneca [19] oraz Sachtlera i van Santena [20] doprowadziło do powstania teorii katalizy na stopach, do dziś uważanej za aktualną. Wykorzystując dane uzyskane za pomocą

spektroskopii fotoelektronów wykazano, że dla stopów tworzących się z efektem endotermicznym lub niewielkim efektem egzotermicznym, pozycja pasma *d* składnika pozostaje niezmienna, a zasadniczym efektem "stopowania" jest zwężanie się pasma *d*, co prowadzi do zmniejszenia stopnia nakrywania się pasm między składnikami. Zmiana w lokalnej gęstości stanów elektronowych może wpływać na transfer elektronów między adsorbatem a powierzchnią.

Do teorii katalizy na stopach zostały wprowadzone dwa terminy: efekt zespołów (ang. "ensemble effect") oraz efekt ligandowy (ang. "ligand effect"). Efekt zespołów polega na tym, że pewne reakcje, jak np. hydrogenoliza alkanów, wymagają istnienia na powierzchni zespołów kilku- lub kilkunastu sąsiadujących ze sobą atomów aktywnych. Dlatego w takich przypadkach aktywność katalityczna stopu metalu aktywnego winna gwałtownie spadać z rozcieńczaniem składnika aktywnego. Z drugiej strony reakcje, które przebiegają z udziałem centrów jednoatomowych, nie będą odczuwać tak znacznych zmian. Oznacza to, że pierwotny efekt zespołów definiuje się jako rozcieńczanie aktywnego składnika w matrycy metalu nieaktywnego.

Z powodu pewnego nakładania się gęstości stanów pasm *d* w stopie ma się do czynienia z efektem elektronowym, nazywanym efektem ligandowym. Może on spowodować zmianę energii wiązania między atomem metalu a cząsteczką adsorbatu, co mogłoby mieć wpływ na reaktywność zaadsorbowanej cząsteczki.

Udokumentowanie istnienia efektu ligandowego, w przeciwieństwie do efektu zespołów, jest najczęściej bardzo trudne i niepewne. Brak istotnych informacji co do rozmiaru efektów ligandowych tłumaczony jest danymi doświadczalnymi: energia wiązania chemisorpcyjnego zmienia się tylko nieznacznie z "zestopowaniem". Na gruncie rozważań teoretycznych van Santen [21] wykazał, że siła wiązania metal-wodór czy metal-węgiel nie zmienia się w sposób istotny w wyniku tworzenia się stopów metali grup 8-10 z metalami grupy 11.

W katalizie na powierzchniach stopów należy liczyć się również z następującymi możliwościami:

1. Skład powierzchni stopu nie musi odpowiadać składowi jego wnętrza. Często obserwuje się segregację jednego ze składników na powierzchni. Istnieje szereg teorii segregacji w stopach. Jedna z nich koreluje efekt segregacji z różnicą w entalpii sublimacji między składnikami stopu: na powierzchni segreguje się preferencyjnie metal o niższej entalpii sublimacji (np. srebro w układzie Pd-Ag [22]).

2. Segregacja powierzchniowa zależy też od środowiska gazowego, w jakim znajduje się stop. Jeśli, np., stop Pt-Rh będzie znajdować się w otoczeniu utleniającym, to do powierzchni będzie segregować Rh, bo jego powinowactwo chemiczne do tlenu jest wyższe niż dla platyny [23].

3. Istnienie luki mieszalności w stopie powoduje jednoczesne współistnienie dwóch lub więcej faz. Lokowanie się faz względem siebie w stanie równowagi opisuje tzw. model wiśni (ang. "cherry model") [24]. Zakłada on istnienie trzech koncentrycznych kul, uwarunkowane różnicą w napięciu powierzchniowym: ziarna (ang. "kernel") - wewnętrznej kuli stopu o największym napięciu powierzchniowym, miąższu (ang. "flesh") - następnej warstwy o niższym napięciu powierzchniowym oraz skóry (ang. "skin") - zewnętrznej warstwy wzbogaconej w jeden z metali w stosunku do miąższu.

4. Jeśli układ bimetaliczny zostaje osadzony na nośniku w postaci bardzo małych cząstek, to obszar luki mieszalności dwóch składników stopu może znacznie różnić się od mieszalności obserwowanej dla układu litego. Na ogół zmniejszenie rozmiarów cząstek prowadzi do zwężenia luki mieszalności [25].

5. W materiałach bardzo silnie zdyspergowanych, kiedy praktycznie wszystkie atomy metalu stanowią warstwę

powierzchniową, segregacja powierzchniowa prowadzi do obsadzenia metalem ulegającym segregacji miejsc koordynacyjnie niewysyconych, takich jak naroża czy krawędzie [26].

6. Zwiększenie stopnia dyspersji stopu powoduje, że elektronowe oddziaływanie składników na siebie jest inne niż w przypadku układów litych. Wynika to ze zwężania się pasm *d* ze wzrostem dyspersji i tym samym mniejszego wzajemnego nakładania się tych pasm.

2.3. Przegląd metod fizycznych i chemicznych stosowanych w badaniach katalizatorów bimetalicznych

Pełna charakterystyka układu katalitycznego obejmuje określenie składu fazowego i morfologii katalizatora, składu pierwiastkowego i struktury powierzchni, znajomość całkowitej powierzchni właściwej i powierzchni składnika aktywnego (gdy jest on zdyspergowany na nośniku), chemisorpcyjnych własności substratów reakcji, identyfikację form chemisorpcyjnych, poznanie ich struktury i sposobu związania z katalizatorem. Ze względu na możliwe zmiany cech układu katalitycznego pod wpływem mieszaniny reakcyjnej charakterystyka powinna być prowadzona w warunkach przebiegu reakcji katalitycznej.

Powyższa zasada jest jak dotąd realizowana w nielicznych przypadkach, co wynika z problemów w zastosowaniu wielu technik badawczych (zwłaszcza fizycznych, wymagających użycia wysokiej czy ultrawysokiej próżni) w warunkach ciśnienia i temperatury prowadzenia większości reakcji katalitycznych. Przyjęty kompromis polega na badaniu katalizatora przed reakcją i po wyjęciu go z reaktora, kiedy osiągnął stałe wartości aktywności lub badaniu katalizatora pod niskimi ciśnieniami i w niskich temperaturach, i porównywanie rezultatów tych badań z wynikami otrzymanymi w warunkach reakcji. Dla uzyskania możliwie pełnej charakterystyki katalizatora należy zastosować kilka metod fizycznych jednocześnie, uzupełniając je metodami chemicznymi. Te ostatnie

polegają na prowadzeniu na katalizatorze reakcji modelowych, dostarczających danych o chemicznej naturze centrów powierzchni, bądź na wykorzystaniu adsorpcji takich cząsteczek jak CO, amoniak czy pirydyna. Należy podkreślić, że wybór metod charakteryzacji katalizatora zależy nie tylko od rodzaju obiektu (co jest oczywiste), ale również od środków finansowych, którymi dysponuje laboratorium badawcze, z uwagi na wysoki koszt aparatury, zwłaszcza do technik fizycznych.

2.3.1. Spektroskopia fotoelektronów (XPS - X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Oddziaływanie kwantów promieniowania z atomem, w wyniku którego następuje emisja elektronu, stanowi podstawę wielu technik dostarczających informacji o energii elektronów w atomie. W metodzie XPS wykorzystuje się efekt fotoelektryczny: atom absorbuje foton o energii $h\nu$ a następnie emituje elektron z wewnętrznego poziomu rdzenia atomowego o energii kinetycznej danej równaniem

$$E_k = h\nu - E_b - \varphi$$

gdzie:

E_k jest energią kinetyczną fotoelektronu,
h jest stałą Plancka,
ν jest częstotliwością promieniowania wzbudzającego,
E_b jest energią wiązania fotoelektronu w odniesieniu do poziomu Fermiego próbki,
φ jest pracą wyjścia elektronu przyrządu.

Wartości E_b dla różnych poziomów rdzenia atomowego pierwiastków są stabelaryzowane, pozwalając na jakościową identyfikację składu powierzchni badanego preparatu. Na podstawie wartości przesunięć chemicznych energii wiązania w stosunku do odpowiedniej wielkości dla swobodnego atomu (zwykle w zakresie 0÷3 eV), można wnioskować o stopniu utlenienia aktywnego składnika katalizatora i jego modyfikacji w wyniku pretraktowania czy wpływu nośnika. Ogólnie energia wiązania wzrasta ze stopniem

utlenienia pierwiastka, a w przypadku jego stałości rośnie wraz z elektroujemnością ligandów (wyjątkiem są metale alkaliczne).

Stosowanymi zazwyczaj do wzbudzania elektronów próbki źródłami promieniowania rentgenowskiego są Mg $K\alpha$ (1253.6 eV) i Al $K\alpha$ (1486.6 eV). W technice XPS mierzy się natężenie fotoelektronów N(E) w funkcji ich energii kinetycznej. Widmo XPS jest zwykle przedstawiane jako zależność liczby emitowanych fotoelektronów N(E) od energii kinetycznej E_k lub, znacznie częściej, od energii wiązania E_b. Ponieważ zbiór energii wiązań jest charakterystyczny dla danego pierwiastka, technika XPS może być stosowana do analizy składu próbek. Prawie wszystkie stosowane w tej metodzie fotoelektrony mają energie kinetyczne w zakresie 0.2÷1.5 keV. Zgodnie z danymi o średniej nieelastycznej drodze swobodnej (λ), próbkująca głębokość XPS (zazwyczaj określana jako 3λ) zmienia się pomiędzy 1.5 i 6 nm, w zależności od energii kinetycznej fotoelektronu. Kiedy określa się stężenia składników w próbce wpływ ten musi być brany pod uwagę (pik Al 2*p* w widmie Rh/Al_2O_3 daje informacje z większej głębokości próbki niż pik O 1*s*). Zatem interpretacja ilościowa widm XPS (określenie stężeń) wymaga wcześniejszego założenia modelu struktury warstwy powierzchniowej. Dla przypadku homogenicznego ciała stałego, następujące równanie opisuje natężenie piku każdego pierwiastka:

$$I=F_X\, S(E_k)\,\sigma(E_k)\, n\, \lambda(E_k)\cos\theta$$

gdzie:

I	jest natężenie piku XPS (jego powierzchnią),
F_X	jest strumieniem promieniowania rentgenowskiego padającego na próbkę,
$S(E_k)$	jest zdolnością spektrometru do detekcji elektronu o energii kinetycznej E_k (funkcja transmisyjna),
$\sigma(E_k)$	jest przekrojem czynnym dla fotoemisji,
n	jest stężeniem, wyrażonym przez ilość atomów na jednostkę objętości,
$\lambda(E_k)$	jest średnią drogą swobodną fotoelektronu z energią kinetyczną E_k,

θ jest kątem pomiędzy kierunkiem, w którym emitowany jest fotoelektron a normalną do powierzchni próbki.

Przekroje czynne na zderzenie dla pierwiastków zostały obliczone i stabelaryzowane przez Scofielda [27]. Przy korzystaniu z wartości średnich dróg swobodnych należy rozpatrywać dane, uwzględniające własności materiału próbki [28]. Jest to ważne, gdyż na przykład średnia droga swobodna fotoelektronów Si 2*p* wynosi 3.7 nm w SiO_2, a 3.2 nm w Si (gdy stosuje się promieniowanie Al Kα) - wartości znacznie się różnią, chociaż energie kinetyczne elektronów są takie same.
Z porównania natężeń widm XPS składników próbki można wnioskować o stopniu zdyspergowania cząstek osadzonych na nośniku. Jeśli naniesione cząstki są małe, prawie wszystkie atomy są na powierzchni, a nośnik jest pokryty nimi w dużym zakresie. W tym przypadku XPS mierzy duże natężenie I_p dla cząstek, a relatywnie niskie I_s dla nośnika. W związku z tym stosunek I_p/I_s jest wysoki. Z drugiej strony dla słabo zdyspergowanych cząstek jest on niski. Zatem stosunek natężeń I_p/I_s odzwierciedla dyspersję katalizatora. Omówienie prób zastosowanie stosunku I_p/I_s do ilościowego określania dyspersji zostało przedstawione w książce Niemantsverdrieta [29].

Z uwagi na dużą czułość powierzchniową spektroskopia XPS jest szeroko stosowana do badania katalitycznych układów nośnikowych [30]. Ponieważ dokładne wartości energii wiązania odzwierciedlają chemiczne otoczenie atomów (stan utlenienia, ligandy), powoduje to, że XPS jest dobrym narzędziem do monitorowania chemicznych zmian, zachodzących podczas różnych procedur obróbki katalizatorów, np. w preparatyce [30]. Ponieważ analiza jest prowadzona w warunkach ultrawysokiej próżni, większość spektrometrów jest wyposażonych w komory preparatywne, umożliwiające obróbkę katalizatora w kontrolowanej atmosferze i przeniesienie próbki do komory analizującej bez wystawienia jej na działanie powietrza. Jak inne metody charakteryzacyjne, XPS ma ograniczenia wynikające np. z pokrywania się sygnałów pochodzących od pierwiastków (np. Pt i Al), degradacji próbki

w wiązce, nieczułości na niewielkie zmiany w otoczeniu chemicznym (często stany utlenienia nie mogą być łatwo identyfikowane) i trudności w uzyskaniu wyników ilościowych. XPS okazał się bardzo cenną metodą badawczą w przypadku preparatyki katalizatorów (identyfikacja indywiduów prekursorów po impregnacji, strąceniu i po obróbce aktywacyjnej) i w charakteryzacji katalizatorów wielometalicznych (stan dodatkowego składnika, segregacja powierzchniowa). Technikę tę zastosowano także z sukcesem do monitorowania zmian elektronicznych spowodowanych przez oddziaływania metal-nośnik i metal-promotor [31-33].

2.3.2. Spektroskopia elektronów Augera (AES - Auger Electron Spectroscopy)

W spektroskopii elektronów Augera wykorzystuje się efekt wzbudzania badanej próbki przez wiązkę elektronów pierwotnych o energii kinetycznej pomiędzy 1 a 5 keV. Padające elektrony powodują emisję elektronów z wewnętrznych powłok elektronowych (np. K) atomów próbki, wskutek czego w ich rdzeniu elektronowym powstają luki. Wzbudzony atom może ulec relaksacji przez przejście elektronu z wyższego poziomu energetycznego (np. L_1) do niższego, zapełniając lukę. Wydzielona wtedy energia może być zużyta na emisję drugiego (wtórnego) elektronu z górnego poziomu energetycznego (np. L_2). Proces ten, zwany przejściem Augera, określony jest jako KL_1L_2 (poziomy walencyjne określane są literą V, tak jak w przejściu węglowym KVV). Energia kinetyczna elektronu Augera jest określona wyłącznie przez poziomy elektronowe związane z procesem Augera, nie zależy natomiast od energii elektronów pierwotnych.

Energia przejścia Augera, np. KL_1L_2, jest w pierwszym przybliżeniu dana wzorem:

$$E_{kin}=E_K-E_{L_1}-E_{L_2}-\varphi$$

gdzie

E_{kin} jest energią kinetyczną elektronu Augera,

E_K, E_{L1}, E_{L2} są energiami wiązania elektronu w powłoce K,

L_1 i L_2,

φ jest czynnikiem uwzględniającym pracę wyjścia elektronu z metalu.

W widmach wzbudzonych elektronów elektrony Augera są widoczne w postaci małych pików na intensywnym tle elektronów wtórnych, pochodzących z wiązki pierwotnej. Aby wzmocnić sygnał pików Augera, widma są często przedstawiane w postaci różniczkowej jako wykres dN(E)/dE w funkcji energii, gdzie N(E) jest liczbą emitowanych elektronów. Do scharakteryzowania energii przejść Augera przyjmuje się zazwyczaj wartość energii dla minimum sygnału różniczkowego. Wyznaczona w ten sposób energia jest wielkością charakterystyczną dla danego pierwiastka. Dostępne tablice energii przejść augerowskich [34] umożliwiają identyfikację pierwiastków. W przypadku ciał stałych średnia droga swobodna elektronów Augera o energii 100÷500 eV zmienia się od ok. 0.4 do 0.9 nm; informacje otrzymane za pomocą tej metody dotyczą zatem najbardziej zewnętrznych warstw powierzchni preparatu.

Spektroskopia Augera znalazła szerokie zastosowanie w katalizie heterogenicznej do określania składu jakościowego powierzchni, a w szczególności do identyfikacji zanieczyszczeń na powierzchni metali (np. węgla, siarki i tlenu). Wysoka czułość tej techniki pozwala wykrywać zanieczyszczenia rzędu 1% monowarstwy. Stosuje się ją obecnie rutynowo do określenia stopnia czystości powierzchni.

Spektroskopia Augera stosowana jest także do określania składu ilościowego powierzchni stopów przy założeniu, że natężenia pików widma augerowskiego są proporcjonalne do zawartości danego składnika. Wadą tej techniki jest możliwość zmiany stanu próbki pod wpływem elektronów pierwotnych, które mogą spowodować podwyższenie temperatury powierzchni. Mocną stroną AES jest to, że daje szybki pomiar składu powierzchniowego próbek przewodzących. Z powodu krótkich czasów zbierania danych, technika AES może być połączona z bombardowaniem jonami w celu pomiarów stężenia w funkcji głębokości [35]. Czynnikami, które mogą utrudniać interpretację profili głębokości są: preferencyjne

rozpylenie (kiedy jeden pierwiastek jest usuwany szybciej niż inne), indukowana bombardowaniem segregacja lub mieszanie atomów w obszarze powierzchniowym i fakt, że głębokość próbkowania AES zmienia się dla różnych pierwiastków.

Emisja elektronów Augera zachodzi również przy jonizacji atomów promieniowaniem rentgenowskim, dlatego elektrony Augera obserwowane są także w widmach XPS.

2.3.3. Spektroskopia jonów rozproszonych (ISS - Ion Scattering Spectroscopy)

W technice rozpraszania jonowego wiązka jonów o energii E_i ulega elastycznemu rozproszeniu na atomach ciała stałego. Proces rozpraszania opisywany jest przez prawa mechaniki klasycznej. Energia jonu rozproszonego jest określana przez prawa zachowania energii i momentu pędu, i wyznacza masę atomu rozpraszającego. Zjawisko opisane jest równaniem:

$$K_M = \frac{E_f}{E_i} = \left(\frac{(M^2 - M_{ion}^2 \sin^2\theta)^{1/2} + M_{ion}\cos\theta}{M + M_{ion}} \right)^2$$

w którym

K_M jest czynnikiem kinematycznym, równym E_f/E_i,
E_i jest energią jonu uderzającego,
E_f jest energią jonu rozproszonego,
M_{ion} jest masą atomową jonu uderzającego,
M jest masą atomową atomu rozpraszającego w próbce,
θ jest kątem rozproszenia.

Zachodzą dwa specjalne przypadki, dla $\theta=90°$ i $\theta=180°$:

$$\frac{E_f}{E_i} = \frac{M - M_{ion}}{M + M_{ion}}, \quad \theta=90°$$

i

$$\frac{E_f}{E_i} = \left(\frac{M - M_{ion}}{M + M_{ion}} \right)^2, \quad \theta=180°$$

Zatem dla danego rodzaju uderzających jonów czynnik kinematyczny zależy tylko od kąta rozpraszania θ i masy atomu rozpraszającego M, a dla danej geometrii rozpraszania widmo energii przedstawia widmo masowe. Optymalne rozróżnienie między masami jest otrzymywane dla kątów rozproszenia w zakresie 150÷180°. Natężenie rozproszonych jonów zależy od przekroju czynnego na rozpraszanie i dlatego rozróżnia się rozpraszanie jonów o wysokiej i niskiej energii. Do charakteryzowania katalizatorów stosuje się metodę rozpraszania jonów o niskiej energii (LEIS - Low Energy Ion Scattering) nazywaną także spektroskopią jonów rozproszonych (ISS). Do bombardowania próbki stosuje się wiązki jonów gazów szlachetnych o energiach pomiędzy 0.1 a 10 keV.

Intensywność rozpraszania jonów w metodzie LEIS jest określana nie tylko przez przekrój czynny, ale również prawdopodobieństwo neutralizacji jonu bombardującego. Prawdopodobieństwo to zależy od energii jonu, gdyż wolniejszy jon przebywa dłużej w sąsiedztwie atomu rozpraszającego. Duża czułość powierzchniowa LEIS jest związana z wysokim prawdopodobieństwem neutralizacji jonu dla gazów szlachetnych. Na przykład jony helu o energii 1 keV neutralizuja się z 99% prawdopodobieństwem po przejściu przez jedną warstwę atomów próbki. Stąd większość jonów zarejestrowanych przez spektrometr musiała ulec rozproszeniu na zewnętrznej warstwie; rozproszone wstecznie cząstki neutralne nie są mierzone przez detektor. Interpretacja ilościowa widm LEIS jest możliwa przy zastosowaniu odpowiednich standardów. Z faktu, że metoda dostarcza ilościowej informacji o składzie zewnętrznej warstwy wieloskładnikowych materiałów wynika jej duża przydatność w charakteryzowaniu katalizatorów. LEIS był stosowany do badania składu powierzchni katalizatorów hydroodsiarczania Co-Mo i Ni-Mo [36,37] katalizatorów na bazie żelaza do syntezy Fischera-Tropscha [38] i syntezy amoniaku [39] oraz układów modelowych takich jak Pt naparowana na TiO_2 [40].

2.3.4. Spektroskopia pozakrawędziowej struktury subtelnej absorpcji promieniowania rentgenowskiego (EXAFS - Extended X-ray Absorption Fine Structure)

EXAFS jest metodą polegającą na analizie struktury subtelnej występującej w widmie promieniowania rentgenowskiego przechodzącego bądź odbitego od badanej substancji. Zazwyczaj bada się oscylacje występujące w przedziale od ok. 30 do ok. 1500 eV za krawędzią absorpcji. Oscylacje te związane są z energetyczną dyspersją przekroju czynnego na rozpraszanie fotoelektronów emitowanych przez atom absorbujący promieniowanie rentgenowskie i interferencją fali fotoelektronu z falą odbitą od sąsiednich atomów. Metoda ta dostarcza więc informacji o najbliższym otoczeniu atomu, którego krawędź absorpcji się bada.

Odpowiednie procedury matematyczne, w tym dokonanie transformacji Fouriera widma otrzymanego dla tego zakresu energii prowadzą do określenia liczby najbliższych sąsiadów atomu absorbującego promieniowanie rentgenowskie, czyli jego liczby koordynacyjnej oraz odległości między atomami. Metoda EXAFS pozwala zatem na wyznaczenie najbliższego otoczenia atomu w ciele stałym w przypadku substancji amorficznych lub krystalicznych o dużym stopniu zdefektowania, dla których nie da się zastosować klasycznej metody dyfrakcji rentgenowskiej. Technika ta jest więc niezwykle użyteczna do określenia struktury klasterów metalicznych w przypadku wysoce zdyspergowanych metali lub stopów na nośniku [41-43]. Dodatkową zaletą metody jest możliwość badania katalizatorów zarówno pod próżnią jak i w kontrolowanej atmosferze [44].

2.3.5. Dyfrakcja promieni X

Technika dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD - X-ray Diffraction) stosowana jest w katalizie do analizy fazowej katalizatorów. Fazy krystaliczne identyfikuje się korzystając z równania Bragga, które umożliwia wyznaczenie odległości płaszczyzn sieciowych d w krysztale:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \; ; \quad n = 1, 2, \ldots$$

gdzie

- λ jest długością fali promieni rentgenowskich,
- d jest odległością między dwoma płaszczyznami sieci,
- θ jest kątem między padającym promieniowaniem rentgenowskim i normalną do odbijającej płaszczyzny sieci krystalicznej,
- n liczba całkowita określająca rząd refleksu.

Każda substancja krystaliczna ma charakterystyczny dla siebie zespół odległości *d*, które znajdują się w odpowiednich tablicach. Metoda XRD pozwala więc na identyfikację różnych faz obecnych w przypadku układów wieloskładnikowych. Korzystając z tej metody można także stwierdzić powstawanie substytucyjnych roztworów stałych w układach katalitycznych, rejestrując zmiany stałych sieciowych głównej fazy przy wprowadzaniu niewielkich ilości innych składników, o różnych od składników macierzystej sieci promieniach jonowych. Możliwość zastosowania kamery rentgenowskiej do badań w kontrolowanej atmosferze i podwyższonych temperaturach pozwala na obserwowanie zmian składu fazowego katalizatorów zarówno w trakcie ich obróbki przed reakcją, jak i w czasie jej prowadzenia [45]. Technika XRD jest także stosowana do określania rozmiarów cząstek krystalicznych i ich rozkładu na podstawie analizy poszerzenia linii dyfrakcyjnych. Poszerzenie to, spowodowane wpływem małych krystalitów, związane jest z ich średnicą *D* wzorem Scherrera:

$$D = \frac{\lambda}{\beta} \cos\theta$$

gdzie λ jest długością fali promieniowania rentgenowskiego, a θ - kątem Bragga. Wielkość β (wyrażona w radianach) związana jest z obserwowaną szerokością piku dyfrakcyjnego *B* i stałą przyrządu *b* następującymi zależnościami:

$$\beta = (B^2 - b^2)^{1/2}$$

lub

$$\beta = B - b$$

2.3.6. Spektroskopia w podczerwieni (IR - Infrared Spectroscopy)

W metodzie spektroskopii w podczerwieni rejestruje się zmiany energii zachodzące przy przejściach między skwantowanymi poziomami energii oscylacyjnej i rotacyjnej grup atomów w zakresie liczb falowych 400÷4000 cm^{-1}, które mają miejsce, gdy drganiom atomów w cząsteczce towarzyszy zmiana momentu dipolowego. Dla cząsteczek mających środek symetrii oznacza to, że w widmie IR widoczne będą jedynie drgania asymetryczne w stosunku do centrum symetrii. W zależności od rodzaju badanej substancji stosuje się kilka rodzajów spektroskopii IR. Najbardziej powszechną techniką jest transmisyjna spektroskopia w podczerwieni. W tym przypadku próbka zawiera 10-100 mg katalizatora, sprasowanego w pastylkę w kształcie dysku o średnicy kilkunastu milimetrów i grubości kilku dziesiątych milimetra. Technika transmisyjna może być stosowana wtedy, gdy wnętrze fazy katalizatora słabo absorbuje. Taka sytuacja występuje zazwyczaj w przypadku typowych nośników tlenkowych dla liczb falowych powyżej ok. 1000 cm^{-1}. Innym warunkiem jest, aby cząstki nośnika były mniejsze od długości fali promieniowania IR, gdyż w przeciwnym razie istotne stają się straty wskutek rozpraszania. Kolejnym rodzajem spektroskopii IR jest technika rozproszonego odbicia (ang. "diffuse reflectance"). W tym przypadku próbki mogą być w postaci luźnych proszków, co ma tę zaletę, że unika się nie tylko uciążliwego przygotowywania pastylek, ale także ograniczeń dyfuzyjnych związanych z prasowaniem materiału próbki. Technika ta jest również wskazana do badania cząstek silnie rozpraszających lub absorbujących. Dyfuzyjnie rozproszone promieniowanie jest zbierane przez zwierciadło elipsoidalne i ogniskowane na detektorze.

Do mierzenia absorpcyjnych widm IR gazów zaadsorbowanych na powierzchni monokryształów metali lub polikrystalicznych folii metalicznych stosuje się odbiciowo-adsorpcyjną spektroskopię w podczerwieni (RAIRS - Reflection Absorption Infrared Spectroscopy), czasami nazywaną IRAS (Infrared Reflection

Absorption Spectroscopy). W technice tej wiązka promieniowania IR pada prawie równolegle do powierzchni. Podczas odbicia składowa światła IR prostopadła do powierzchni wzbudza te drgania chemisorbowanej cząsteczki, dla których składowa momentu dipolowego prostopadła do powierzchni ulega zmianom. Chociaż pasma absorpcji mają intensywność ok. dwa rzędy wielkości mniejszą niż w pomiarach transmisyjnych dla katalizatorów nośnikowych, mogą być jednak rejestrowane przy użyciu standardowych spektrometrów.

Spektroskopia w podczerwieni jest szeroko stosowana w katalizie do charakteryzowania katalizatora - jako uzupełnienie analizy fazowej i do identyfikacji grup na jego powierzchni. W preparatyce katalizatorów metoda IR umożliwia monitorowanie oddziaływań związków prekursora i jego dekompozycji w różnych warunkach termicznych. Ważnym aspektem techniki IR jest możliwość badania cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni katalizatora. Przesunięcia charakterystycznych częstości grupowych zaadsorbowanej cząsteczki w stosunku do częstości dla cząsteczki nie związanej z powierzchnią pozwalają na określenie, które z wiązań ulega aktywacji w procesie adsorpcji. Pojawienie się nowych pasm może wskazywać na sposób oddziaływania cząsteczki z powierzchnią i umożliwić identyfikację kompleksu adsorpcyjnego. Związanie cząsteczki przez powierzchnię może prowadzić do zmiany jej symetrii, wskutek czego w widmie IR pojawiają się nowe pasma, odpowiadające przejściom dotychczas w podczerwieni nieaktywnym.

Zaletą spektroskopii w podczerwieni jest możliwość prowadzenia badań *in situ* w specjalnych celkach, w warunkach zbliżonych do tych, w jakich zachodzi obróbka katalizatora przed reakcją, jak i w trakcie jej prowadzenia. W takiej aparaturze można badać, w sposób pośredni, strukturę centrów powierzchni i ich własności, rejestrując widma zaadsorbowanych cząsteczek-sond, takich jak CO, NO, NH_3 czy pirydyna. Na przykład badania adsorpcji tlenku węgla na metalach i stopach pozwoliły na określenie sposobu powiązania CO z powierzchnią i na tej podstawie otrzymanie rozkładu centrów aktywnych. Częstość drgania

rozciągającego cząsteczki CO jest bowiem znakomitym wskaźnikiem sposobu związania tej cząsteczki z powierzchnią adsorbatu. Pasma w obszarze 2000-2130 cm^{-1} przypisano liniowo zaadsorbowanemu CO; podwójnie lub mostkowo związany CO absorbuje w zakresie ok. 1880-2000 cm^{-1}. Poniżej 1880 cm^{-1} znajdują się pasma potrójnie lub poczwórnie związanego tlenku węgla [46]. Ważnym parametrem jest stopień pokrycia powierzchni metalu tlenkiem węgla, ponieważ dipole cząsteczek CO oddziaływują ze sobą powodując, że częstość rozciągająca wiązania C - O rośnie ze wzrostem pokrycia.

W ostatnich latach rozwój aparatury do badań IR z transformacją fourierowską (FTIR), jak również komputeryzacja istniejących aparatów, zwiększają czułość i dokładność pomiarów. Ważną cechą spektrometrów FTIR jest ich szybkość rejestrowania widma. Pozwalają one zarejestrować widmo w zakresie 400÷4000 cm^{-1} w czasie 3000 razy krótszym niż spektrometry konwencjonalne, przy zdolności rozdzielczej ~1 cm^{-1}.

2.3.7. Mikroskopia elektronowa

Podstawą mikroskopii elektronowej jest zastosowanie zasad optyki do wiązki elektronów o wysokiej energii, traktowanej zgodnie z teorią de Broglie'a jako paczka fal o określonej długości. Wiązka elektronów, zogniskowana przez soczewki elektromagnetyczne, przechodzi przez próbkę (techniki transmisyjne) lub jest odbita (techniki emisyjne), dając po przejściu przez układ soczewek obiektywu obraz próbki na odpowiednim ekranie lub kliszy fotograficznej. Zdolność rozdzielcza układu dla mikroskopów optycznych, zgodnie z równaniem Abbego wynosi

$$\delta = \frac{1.22\lambda}{n\sin\varphi}$$

gdzie

λ jest długością fali padającego promieniowania,

$n \sin\varphi$ jest aperturą obiektywu.

Należy zatem dążyć do zmniejszenia długości fali. Dla

światła widzialnego jest ona zawarta w granicach 0.4÷0.76 μm, podczas gdy dla standardowego mikroskopu elektronowego (pracującego przy energii 100 keV) λ=0.0037 nm.

Dwie podstawowe techniki mikroskopii elektronowej to: transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM - Transmission Electron Microscopy) i skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM - Scanning Electron Microscopy). W technice TEM wiązka elektronów pierwotnych (najczęściej o energiach 100÷200 keV) przechodzi przez cienką próbkę o grubości poniżej kilkuset nanometrów. Obraz próbki otrzymuje się w wyniku rejestracji elektronów nierozproszonych lub elektronów rozproszonych sprężyście i ich dyfrakcji. W pierwszym przypadku powstaje obraz jasnego pola - ciemne punkty odpowiadają tu silnie rozpraszającym fragmentom próbki. W drugim przypadku otrzymuje się obraz ciemnego pola (na którym wyżej wspomniane części próbki są jasne), który pozwala na obserwacje odległości płaszczyzn sieciowych i ich ułożenia w próbce. Technika TEM pozwala na określenie wielkości małych cząstek (np. metalu) zdyspergowanych na nośnikach, obserwacje stopnia uporządkowania struktury (płaszczyzn sieciowych) i defektów liniowych (dyslokacji). W tej technice uzyskuje się zdolność rozdzielczą lepszą od 0.5 nm i powiększenia rzędu $3*10^5$ do 10^6 razy. W technice SEM, próbkę przemiata wąska pierwotna wiązka elektronów (o średnicy 0.1÷50 nm i energii ok. 30 keV). Obraz powstaje dzięki rejestracji elektronów wtórnych i wstecznie rozproszonych. Elektrony wtórne o niskich energiach (ok. 5÷50 eV) pochodzą z powierzchni próbki. Natomiast elektrony wstecznie rozproszone pochodzą z głębszych warstw próbki, dając informację o jej składzie pierwiastkowym (cięższe pierwiastki lepiej rozpraszają elektrony i odpowiadają jaśniejszym fragmentom obrazu). Kontrast na obrazie wynika z faktu, że liczba wtórnych elektronów zebranych z różnych części próbki zależy od kąta padania wiązki na powierzchnię; tym samym obraz przedstawia topografię próbki. W technice SEM uzyskuje się powiększenia $10÷10^5$ razy, a zdolność rozdzielcza jest rzędu 5 nm. SEM jest stosowana w katalizie heterogenicznej do określania kształtu i wielkości krystalitów o rozmiarach 10÷0.1 μm, ich morfologii

i struktury porowatej. W ostatnich latach stosuje się mikroskopy transmisyjne, w których pierwotna wiązka elektronów przemiata próbkę (technika STEM - Scanning Transmission Electron Microscopy). Technika STEM w połączeniu z technikami mikroanalitycznymi (fluorescencją promieniowania rentgenowskiego dla pierwiastków o wyższych liczbach atomowych i spektroskopią charakterystycznych strat energii [EELS - Electron Energy Loss Spectroscopy] dla lżejszych pierwiastków) pozwala na analizowanie pojedynczych cząstek metalu i jest cenną metodą określania składu cząstek bi- i multimetalicznych [47].

2.3.8. Temperaturowo-programowana redukcja (TPR - Temperature Programmed Reduction)

Redukcja jest ważnym etapem w preparatyce katalizatorów metalicznych. Jeśli nie zostanie przeprowadzona prawidłowo, katalizator może ulec spieczeniu lub nie osiągnie optymalnego stanu zredukowania. Redukcja tlenku metalu MO_n wodorem jest opisana przez równanie:

$$MO_n + n\ H_2 \rightarrow M + n\ H_2O$$

Reakcja redukcji tlenków metali za pomocą wodoru zaczyna się od dysocjacyjnej adsorpcji H_2, która zachodzi znacznie trudniej na tlenkach niż na metalach. W zależności od tego, jak szybka jest adsorpcja dysocjacyjna w odniesieniu do dalszych etapów redukcji, obejmujących dyfuzję atomowego wodoru do sieci, reakcję z tlenem i usunięcie utworzonych indywiduów hydroksylowych, wyróżnia się dwa graniczne modele redukcji:

1. Jeśli etap początkowy (aktywacja H_2) jest szybki, co ma miejsce w przypadku tlenków metali szlachetnych lub wysoce zdefektowanych powierzchni tlenków, przyjmuje się model kurczącej się kuli. Istota tego modelu polega na tym, że zarodki atomów redukowanego metalu powstają szybko na zewnętrznej powierzchni redukowanej cząstki i zwiększają się tworząc powłokę zredukowanego metalu. Dalsza redukcja jest limitowana przez transport tlenu sieciowego na zewnątrz

cząstki. Stopień redukcji początkowo szybko wzrasta, ale potem maleje ze wzrostem powłoki metalu.

2. Jeśli dysocjacja wodoru jest etapem wolnym, redukcja opisywana jest modelem zarodkowania. Po okresie indukcji, koniecznym do powstania zarodków zredukowanego metalu, zaczynają one działać jak katalizator dalszej redukcji, ponieważ stają się centrami, na których dysocjuje wodór. Atomowy wodór dyfunduje do sąsiednich miejsc na powierzchni lub w głąb sieci i redukuje tlenek. W rezultacie zarodki rosną trójwymiarowo tak długo, dopóki nie powstanie powłoka zredukowanego metalu na powierzchni, po czym dalsza redukcja przebiega zgodnie z modelem kurczącej się kuli.

Techniką stosowaną do badania reakcji redukcji jest temperaturowo-programowana redukcja (TPR). Robertson i inni [48] jako pierwsi opisali widma TPR katalizatorów niklowych i niklowo-miedziowych. Teoretyczne i eksperymentalne aspekty TPR zostały przedstawione w pracy Hursta i innych [49]. W układzie do badania katalizatorów metodą TPR detektor katarometryczny monitoruje zawartość wodoru w mieszaninie gazowej przed i w trakcie redukcji. Zazwyczaj stosuje się mieszankę wodór - argon (ok. 5% H_2), aby uzyskać najkorzystniejszą różnicę w przewodności cieplnej pomiędzy gazem nośnym a gazem-reagentem. Widmo TPR jest wykresem pochłaniania wodoru przez katalizator w funkcji temperatury. Widma TPR dostarczają informacji o temperaturze koniecznej do całkowitego wyredukowania katalizatora (lub o najbardziej wydajnych warunkach redukcji). Na ich podstawie można wnioskować o stopniu wymieszania składników w układach bimetalicznych oraz identyfikować fazy prekursora na nośniku i ich oddziaływania z nośnikiem (obecność kilku maksimów w widmie TPR wskazuje na istnienie centrów o różnej redukowalności).

2.3.9. Podstawy zastosowania chemisorpcji dla charakteryzowania powierzchni układów bimetalicznych osadzonych na nośniku

Selektywna chemisorpcja gazów jest najczęściej stosowaną

metodą wyznaczania dyspersji metalu (stosunku liczby atomów na powierzchni do całkowitej liczby atomów metalu w katalizatorze), powierzchni zajmowanej przez metal i średnich rozmiarów cząstki metalu. Wybrany gaz jest chemisorbowany w warunkach, które umożliwiają powstanie jego monowarstwy na powierzchni metalu, bez znaczącego udziału chemisorpcji na nośniku. W wyborze odpowiednich adsorbatów mogą być pomocne dane literaturowe [50], podsumowujące chemisorpcyjne własności metali przejściowych.

Objętość monowarstwy zaadsorbowanego gazu jest otrzymywana z ekstrapolacji *plateau* izotermy Langmuira do zerowej prężności adsorbatu lub metodą izotermy nieodwracalnej adsorpcji [51].

Do zmierzenia objętości zaadsorbowanego gazu przy pokryciu monowarstwą stosuje się aparatury statyczne i przepływowe impulsowe. Wyniki otrzymane techniką impulsową wykazują dużą zgodność z danymi uzyskanymi w aparaturze statycznej w przypadku, kiedy adsorpcja jest szybka i nieodwracalna. Adsorpcja odwracalna wprowadza bowiem "ogonowanie" pików, co może prowadzić do błędów w pomiarach.

W celu określenia, ilu atomom metalu odpowiada liczba cząsteczek gazu, konieczna jest znajomość stechiometrii chemisorpcji. Chemisorpcja wodoru na metalach grup 8-10 zachodzi z dysocjacją, stąd przyjmuje się, że jeden atom chemisorbowanego wodoru przypada na jeden atom powierzchniowy metalu ($M_s/H=1$). Ważnym aspektem przy stosowaniu wodoru jako adsorbatu jest takie dobranie warunków, aby uniknąć jego absorpcji i tworzenia wodorków (przypadek Pd). Istotnym czynnikiem zniekształcającym wyniki może też być migracja (ang. "spillover") zaadsorbowanego wodoru na nośnik [52].

W przypadku chemisorpcji tlenu i tlenku węgla stechiometria może być różna dla różnych metali, a także zmieniać się ze zmianą wielkości krystalitów. Adsorpcja CO zachodzi w dwóch formach - liniowej i mostkowej, dla których odpowiednio $M_s/CO=1$ i $M_s/CO=2$. Jeżeli nie są znane stechiometrie adsorpcji, można je wyliczyć

przez porównanie powierzchni wyznaczonej chemisorpcyjnie z powierzchnią otrzymaną metodą BET dla proszków metali, filmów lub folii, a także przez porównanie z powierzchnią metalu obliczoną na podstawie rozmiarów cząstek otrzymanych metodami takimi jak TEM czy z poszerzenia rentgenowskiej linii dyfrakcyjnej. W badaniach katalizatorów bi- lub multimetalicznych za pomocą selektywnej chemisorpcji należy brać pod uwagę następujące przypadki:

1. własności chemisorpcyjne obu metali są podobne, zatem chemisorpcja określa powierzchnię obu metali; taka sytuacja ma miejsce dla kombinacji metali szlachetnych, np. Pt - Pd, Pt - Rh [53];
2. tylko jeden z dwóch metali chemisorbuje wodór lub CO. Chemisorpcja dostarcza w tym przypadku informacji o powierzchni metalu aktywnego chemisorpcyjnie. W tej sytuacji całkowita powierzchnia zajęta przez metale jest dostępna tylko przez wyliczenie jej na podstawie rozmiarów cząstek metalicznych otrzymanych innymi metodami (TEM, XRD). Do tej kategorii należą układy bimetaliczne składające się z metali grup 8-11, np. Pt - Au [54], Ru - Cu [55] czy Ir - Au [56];
3. oba metale wykazują różne własności chemisorpcyjne względem adsorbujących się gazów i w tej sytuacji staranny dobór adsorbatu i warunków adsorpcji może dostarczyć informacji o składzie powierzchniowym cząstek stopu [57].

2.4. Konwersja węglowodorów nasyconych - jako reakcja-sonda katalityczna w charakteryzacji powierzchni metali i stopów

2.4.1. Wprowadzenie

Ze względu na liczne ograniczenia metodyczne i obecny stan rozwoju metod fizycznych stosowanych w charakteryzowaniu katalizatorów, zazwyczaj nie można wskazać pojedynczej metody, której użycie dałoby w efekcie możliwie pełną charakterystykę układu (bi)metal/nośnik. Szereg metod wymaga badania w warunkach ultrawysokiej próżni, co stawia pod znakiem zapytania przydatność

wyników uzyskanych tymi metodami, ponieważ strukturę katalizatora należy nierozerwalnie łączyć z warunkami jego pracy w reaktorze. Tak jak wcześniej zaznaczono, podejście badaczy stosujących metody spektroskopowe (z koniecznością użycia ultrawysokiej próżni) polega na założeniu, że badana próbka, po obróbce w komorze preparatywnej w warunkach zbliżonych do reakcji, jest przenoszona do komory pomiarowej bez kontaktu z atmosferą, a wytworzona próżnia nie zmienia w znaczący sposób powierzchni. Pomimo wzmiankowanych tutaj wątpliwości, otrzymane w ten sposób wyniki są jednak bardzo wartościowe, szczególnie kiedy uzyskuje się ich weryfikację dzięki zastosowaniu kilku, zwłaszcza komplementarnych, metod.

Zastosowanie sond chemicznych, takich jak reakcje katalityczne, wydaje się posiadać również ogromne znaczenie w charakteryzowaniu katalizatorów. Po pierwsze, zaletą tych metod jest badanie *in situ*, tzn. w warunkach reakcji. Po drugie, wydaje się, że bardzo duże różnice we własnościach katalitycznych metali mogą leżeć u podstaw wysokiej czułości tych metod. Można wykorzystywać różne aspekty własności katalitycznych: różnice w aktywności, selektywności i stabilności katalizatorów. Problemem, oczywiście, jest przeprowadzenie kalibracji układu, tzn. ścisłe skorelowanie uzyskanych zmian we własnościach katalitycznych z rzeczywistą strukturą i składem powierzchni skomplikowanych katalizatorów nośnikowych. Ponieważ to właśnie struktura i skład powierzchniowy są poszukiwanym parametrem charakterystyki tych układów, konieczne jest korzystanie z wiedzy na temat kinetyki i mechanizmów badanych reakcji-sond. Oczywiste jest również, że podobnie jak w przypadku weryfikacji metod fizycznych, i tym razem korzystne jest zastosowanie innych (zwłaszcza fizycznych) metod w celu potwierdzenia i udokumentowania wniosków płynących z badania reakcji.

W niniejszej pracy zastosowano reakcje konwersji węglowodorów nasyconych, takich jak neopentan, n-heksan i metylocyklopentan w obecności nadmiaru wodoru. Dlatego poniżej przedstawione zostaną pewne zagadnienia związane z kinetyką i

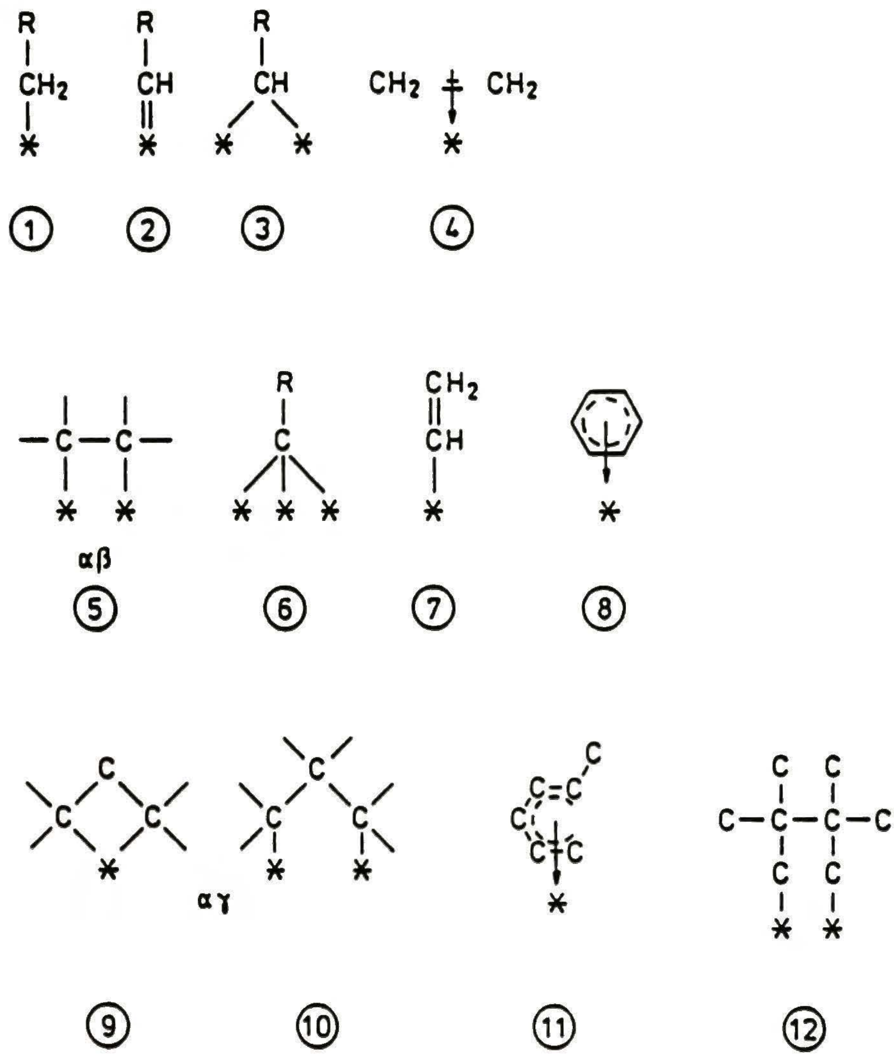
mechanizmem tych reakcji. W końcowym fragmencie tego podrozdziału zostaną podsumowane osiągnięcia Zakładu Katalizy na Metalach IChF PAN w dziedzinie charakteryzacji układów katalitycznych na bazie palladu, aby na ich tle przedstawić genezę niniejszej pracy.

2.4.2. Kinetyka i mechanizm reakcji konwersji alkanów na metalach

W wyniku adsorpcji na metalach węglowodory tworzą bardzo dużo kompleksów powierzchniowych, nazwanych przez Burwella "metaloorganicznym zoo" [58]. Rys.1 przedstawia najczęściej identyfikowane kompleksy powierzchniowe. Istnienie kompleksów (2) i (3) oraz od (5) do (7) jest udokumentowane wynikami badań chemicznych i spektroskopowych. Trzeba podkreślić, że na istnienie wielokrotnie związanych kompleksów w obecności wodoru (lub D_2) istnieją bardzo ważne argumenty natury chemicznej (z badania reakcji wymiany izotopowej), ponieważ obecność H_2 tak bardzo tłumi tworzenie wielokrotnie związanych kompleksów, że nie są one obserwowane w temperaturach, w których monitoruje się widma wibracyjne. Kompleksy (4) i (5) uważa się za alternatywne; oba pochodzą z zaadsorbowanego etylenu na metalach przejściowych. Kompleksy (4) są preferowane na Pd, a (5) na Pt.

Długość łańcucha i struktura cząsteczek węglowodorów może mieć istotny wpływ na sposób adsorpcji cząsteczki oraz na przebieg reakcji jej konwersji. Hydrogenolizie podlegają wszystkie węglowodory posiadające co najmniej dwa atomy węgla w cząsteczce. Izomeryzacja biegnie dla węglowodorów $C_{\geq 4}$. Natomiast dehydrocyklizacja do pierścienia 5- czy 6-członowego może mieć miejsce dla n-pentanu, n-heksanu i dłuższych alkanów.

W przypadku węglowodorów liniowych możliwe jest tworzenie kompleksów adsorpcyjnych typu $\alpha\beta$, $\alpha\alpha\beta\beta$ czy nawet $\alpha\beta\gamma$, tzn. z kolejnymi atomami węgla cząsteczki alkanu pojedynczo lub podwójnie związanymi z powierzchniowymi atomami metalu. W przypadku neopentanu, ze względu na czwartorzędowość środkowego atomu węgla, możliwa jest adsorpcja typu α lub $\alpha\gamma$, czy też np. $\alpha\alpha\gamma$. Wielokrotnie związane kompleksy uważa się za kluczowe w



Rys. 1. Różne metaloorganiczne kompleksy powierzchniowe.

mechanizmie hydrogenolizy alkanów [59].

Hydrogenoliza alkanów cechuje się zazwyczaj ujemnym rzędem reakcji względem ciśnienia wodoru. Zaproponowany przez Cimino, Boudarta i Taylora [60] model (zmodyfikowany później przez Sinfelta [59]) tłumaczy ten ujemny rząd reakcji odpowiednim schematem kinetycznym, w którym etapem determinującym szybkość hydrogenolizy etanu jest pękanie wiązania C-C w wyniku oddziaływania kompleksu C_2H_x, gdzie $x < 6$:

$$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_5\ (ads) + H\ (ads) \rightleftharpoons C_2H_x\ (ads) + aH_2$$

$$C_2H_x\ (ads) \rightarrow \text{adsorbowane fragmenty } C_1 \xrightarrow{H_2} CH_4$$

gdzie $a = (6-x)/2$.

Z analizy kinetycznej wynika, że szybkość reakcji jest proporcjonalna do ciśnienia węglowodoru i odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia wodoru:

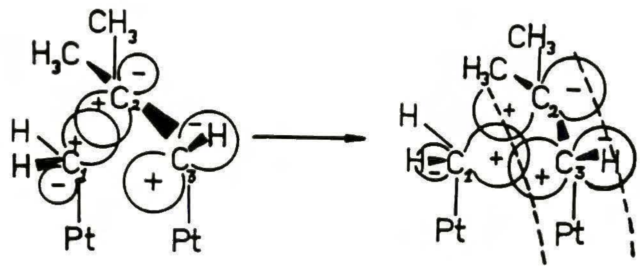
$$r = k\ p_{et}{}^{n}\ p_{H2}{}^{(1-na)}$$

Wielkość ujemnego wykładnika zależy od stopnia odwodornienia kompleksu adsorpcyjnego. Do najaktywniejszych w hydrogenolizie metali należą: ruten, rod, osm, iryd i nikiel.

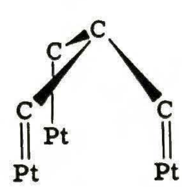
Prace Gault [61], Andersona [62] oraz Clarke'a i Rooney'a [63] przedstawiają poglądy na temat mechanizmów reakcji niedestruktywnych (izomeryzacja, cyklizacja), tzn. takich, gdzie nie następuje degradacja cząsteczki. W przypadku izomeryzacji można generalnie wyróżnić dwa typy ścieżek reakcyjnych:

1. Izomeryzacja typu "przesunięcia wiązania" (ang. "bond-shift mechanism"), oraz
2. Izomeryzacja przebiegająca przez stadium cykliczne (ang. "cyclic mechanism").

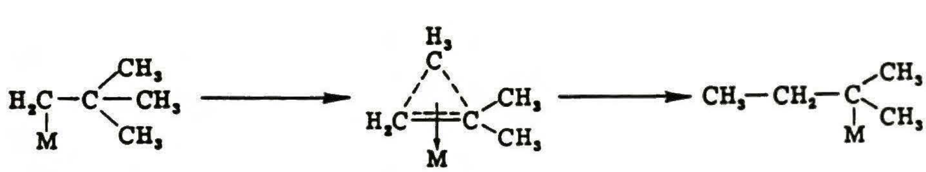
Istnieje kilka mechanizmów typu "bond-shift". W niniejszej pracy omówione zostaną jedynie dwa, najchętniej preferowane w literaturze. Pierwszy mechanizm, zasugerowany przez Andersona i Avery'ego [64], polega na tworzeniu się stanu mostkowego ze stanu trójadsorbowanego (ααγ), który pozwala na przesunięcie wiązania węgiel-węgiel.



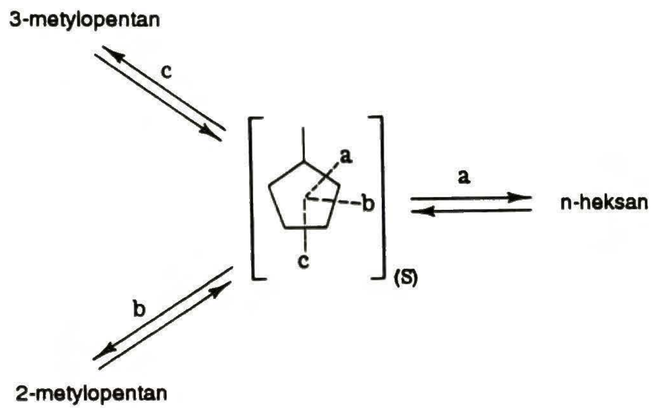
W ten sposób można przesunąć grupę metylową, etylową, itp., z określonego atomu węgla do sąsiedniego. Autorzy [64] uważają, że w korzystnych sytuacjach uwarunkowanych geometrią powierzchni metalu (Pt(111)) cząsteczka izo- lub neo-alkanu może być nawet związana poprzez trzy atomy węgla. Koncepcja ta wyjaśnia wysoką aktywność izomeryzacyjną płaszczyzny Pt(111).



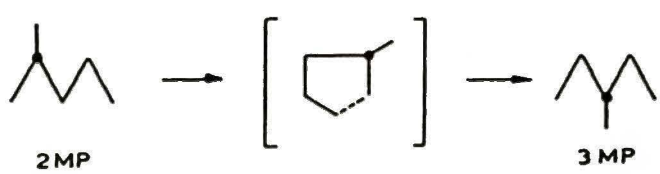
Drugi mechanizm, zasugerowany przez Rooney'a i współpr. [65] oparty na rezultatach badania reakcji wymiany z D_2 i konwersji modelowych związków klatkowych (protoadamantan → adamantan), wykorzystuje mniej odwodornione kompleksy adsorpcyjne. Wg tego mechanizmu powierzchniowe rodniki alkilowe przearanżowywują się w adkompleks "pseudokarbeniowy", i możliwe jest wtedy przesunięcie wiązania.



Gault ze współpracownikami [66] wykazał, że w przypadku węglowodorów, które posiadają łańcuch co najmniej 5-członowy możliwa jest izomeryzacja biegnąca poprzez zamknięcie pierścienia cyklopentanowego. Rozerwanie pierścienia kompleksu aktywnego w różnych jego miejscach prowadzi do powstania izomerów:



Okazuje się, że mechanizm cykliczny dominuje w wyższych temperaturach reakcji (typowo powyżej 300°C), ale udział mechanizmu typu "bond-shift" nie jest na ogół do pominięcia. Decyzja odnośnie relatywnej ważności jednego czy drugiego mechanizmu może być podjęta w wyniku badania reakcji alkanów znaczonych węglem ^{13}C.



Powyższy schemat pokazuje, że odpowiednio znaczony 2-metylopentan przearanżowując się w 3-metylopentan z węglem ^{13}C dołączonym do grupy metylowej dowodzi działania mechanizmu cyklicznego, ponieważ tak znaczona cząsteczka 3-metylopentanu nie może być w żaden sposób uzyskana metodą "przesunięcia wiązania".

Ponadto, energia aktywacji izomeryzacji przebiegającej wg mechanizmu cyklicznego jest na ogół wyższa (ok. 270-300 kJ/mol) od analogicznej wartości charakterystycznej dla mechanizmu "bond-shift" (ok. 200 kJ/mol).

Izomeryzacja i cyklizacja alkanów przebiega z bardzo wysoką

selektywnością na platynie, która pod tym względem znacznie przewyższa pozostałe metale. Wśród nich duże własności izomeryzacyjne posiadają iryd i pallad, a w mniejszym stopniu również rod i złoto. Panuje opinia, że w zasadzie nie ma przeszkód, aby większość aktywnych katalitycznie metali wykazywała własności izomeryzacyjne, ale następczo przebiegająca reakcja hydrogenolizy prowadzi do destrukcji powstałych kompleksów izomerycznych.

2.4.3. Własności katalityczne stopów metali w konwersji alkanów

Forma adsorpcji węglowodoru zależy od rodzaju metalu. Nikiel, ruten i rod, metale najaktywniejsze w hydrogenolizie, przodują w tworzeniu podwójnie związanych kompleksów typu $\alpha\alpha$. Platyna, pallad i iryd nie są efektywne w powyższym procesie, natomiast są lepsze w tworzeniu kompleksów typu $\alpha\beta$ i $\alpha\gamma$. Metale te mają znaczenie dla izomeryzacji alkanów.

Dla wielu układów stopowych stwierdzono, że rozcieńczanie miejsc aktywnych w matrycy znacznie mniej aktywnego metalu (np. Pt-Au, Pd-Ag, Ni-Cu) powoduje istotny spadek aktywności (liczonej na 1 miejsce aktywne) reakcji reformingowych (hydrogenolizy, izomeryzacji i dehydrocyklizacji). Efekty te tłumaczy się różną wielkością zespołu aktywnego (ang. "ensemble size"). Zebrany materiał doświadczalny wskazuje, że wymogi odnośnie wielkości zespołu aktywnego zmieniają się według następującej sekwencji:

hydrogenoliza > dehydrocyklizacja >> izomeryzacja.

Wg klasyfikacji Boudarta [67] hydrogenoliza wymagająca dużych zespołów aktywnych jest reakcją czułą strukturalnie (ang. "structure-sensitive") lub wymagającą (ang. "demanding"), w przeciwieństwie do np. uwodorniania alkenów - reakcji nieczułych strukturalnie (ang. "structure-insensitive") lub łatwych (ang. "facile"). Z powyższej sekwencji dotyczącej warunków odnośnie wielkości zespołu w reakcjach alkanów wynika, że hydrogenoliza jest reakcją znacznie bardziej wymagającą niż izomeryzacja.

Rozcieńczenie miejsc aktywnych tłumi zatem przede wszystkim hydrogenolizę, podczas gdy jego wpływ na izomeryzację jest względnie nieduży. Dlatego w testowaniu zmian składu i struktury katalizatorów metalicznych największe znaczenie mają właśnie reakcje wymagające, takie jak hydrogenoliza. Wygodnym parametrem diagnostycznym jest selektywność katalizatora, zdefiniowana jako procentowy udział danej reakcji cząstkowej (np. hydrogenolizy alkanu) w całej reakcji (konwersji alkanu).

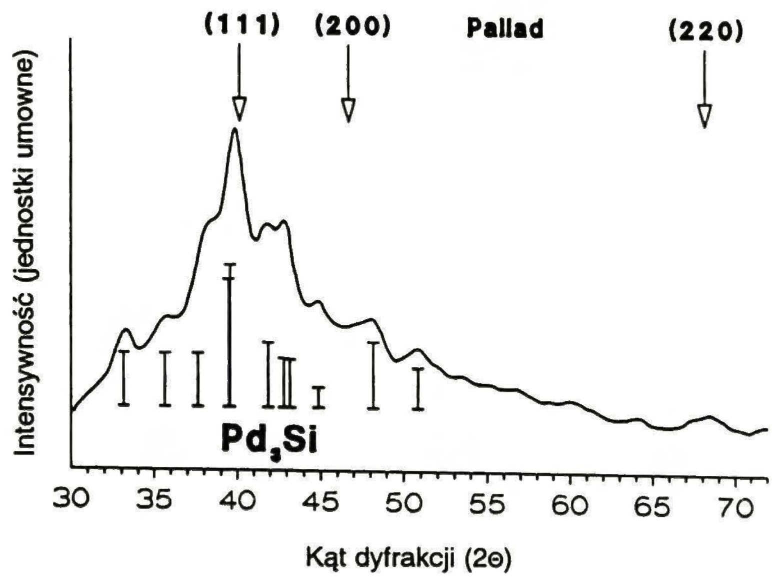
Nagromadzony przez okres ponad 50 lat materiał doświadczalny dotyczący własności katalitycznych stopów wyraźnie wskazuje, że zastosowanie układów bimetalicznych często przynosi interesujące wyniki, określane mianem efektów synergetycznych. Chodzi o to, że własności katalityczne (aktywność, selektywność) stopu często przewyższają własności obu metali - składników stopu. Takie wyniki legły u podstaw przemysłowego wykorzystania układów bimetalicznych (zob. 2.1.). Efekty synergetyczne mogą być również zdyskontowane w chemicznym (katalitycznym) sondowaniu powierzchni. W sytuacji silnie zdyspergowanego układu bimetalicznego na nośniku problem oznaczenia stopnia homogenizacji obu składników oraz składu powierzchniowego, zwłaszcza w warunkach reakcji, nie jest sprawą trywialną. Stwierdzenie występowania efektu synergetycznego w takich przypadkach może świadczyć o znacznym stopniu wymieszania składników stopu. Natomiast zachowanie katalityczne układu źle zhomogenizowanego winno być podobne do zachowania mieszaniny mechanicznej obu składników. W takiej sytuacji wielkości katalityczne (aktywność, selektywność) mogłyby mieć własności addytywne, liniowo skorelowane z zawartością poszczególnych składników.

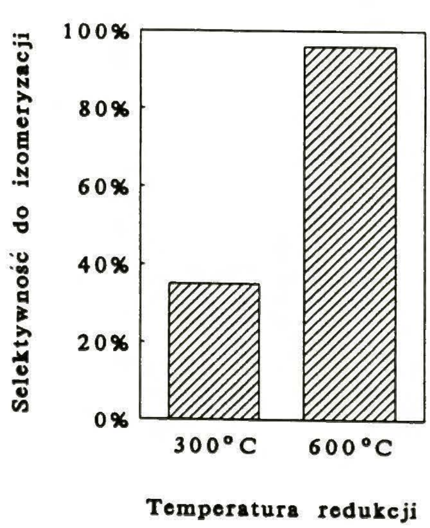
2.4.4. Dotychczasowe doświadczenia Zakładu Katalizy na Metalach IChF PAN związane z charakteryzacją układów Pd/nośnik z zastosowaniem konwersji alkanów jako sondy katalitycznej

W Zakładzie Katalizy na Metalach IChF PAN prowadzono badania

nad wpływem nośnika na aktywność katalityczną palladu w reakcji konwersji alkanów. Szczególną uwagę zwrócono na efekty związane z wpływem wysokotemperaturowej redukcji. W przypadku układu Pd/SiO_2 redukcja w wodorze w 600°C prowadzi do oddziaływań nośnika z metalem i powstania krzemku palladu [2,3]. Transformacja ta ma ogromny wpływ na własności katalityczne układu w konwersji neopentanu: selektywność w kierunku izomeryzacji rośnie od około 30% do ~80÷90%. Pewne tendencje zmiany w tym kierunku występują już w niższych temperaturach redukcji (≥450°C), ale potwierdzenie ewentualnej transformacji do krzemku palladu, który powstawałby wtedy wyłącznie w warstwie powierzchniowej, nie może być dokonane za pomocą dyfrakcji promieni X. Natomiast w przypadku redukcji w 600°C, przemiana w krzemek mogła być stwierdzona w objętości za pomocą XRD [2,3].

Powyższe wyniki miały duży wpływ na wybór nośnika dla osadzenia bimetalicznych układów zawierających pallad. Dotychczasowa wiedza na temat wpływu nośnika (np. jego własności kwasowych, [68]) na własności katalityczne metali sugerowała zastosowanie krzemionki, jako nośnika zapewniającego wysoki stopień dyspersji metalu przy stosunkowo nieznacznej modyfikacji jego własności. Z drugiej strony, w trakcie obróbki formującej katalizator uzasadnione wydaje się prowadzenie redukcji w temperaturze możliwie wysokiej (wysokie wartości współczynników dyfuzji metali w stopie), aby zapewnieć wysoki stopień homogenizacji układu bimetalicznego. Wstępne doświadczenia przeprowadzone przed przystąpieniem do zasadniczych eksperymentów pokazały, że redukcja w strumieniu wodoru w temperaturze 380°C przez okres 15 godzin nie prowadzi jeszcze do powstawania powierzchniowego krzemku palladu. Wskazywały na to wyniki chemisorpcji wodoru i CO: zgodność dyspersji wyznaczonej tymi dwiema metodami sugeruje brak krzemku. Z poprzednich prac wynika, że jeśli tworzy się krzemek Pd, dysocjacyjna adsorpcja wodoru jest przytłumiona w przeciwieństwie do adsorpcji CO [1,2].





Rys. 2. Powstawanie fazy Pd_3Si w wyniku wysokotemperaturowej (600°C) redukcji 10 % wag. Pd/SiO_2. Część górna przedstawia dyfraktogram rentgenowski, część dolna - zmiany selektywności do izomeryzacji neopentanu wg [3].

2.5. Własności fizyczne i katalityczne stopów palladu z kobaltem, miedzią i złotem. Motywacja wyboru obiektów badań

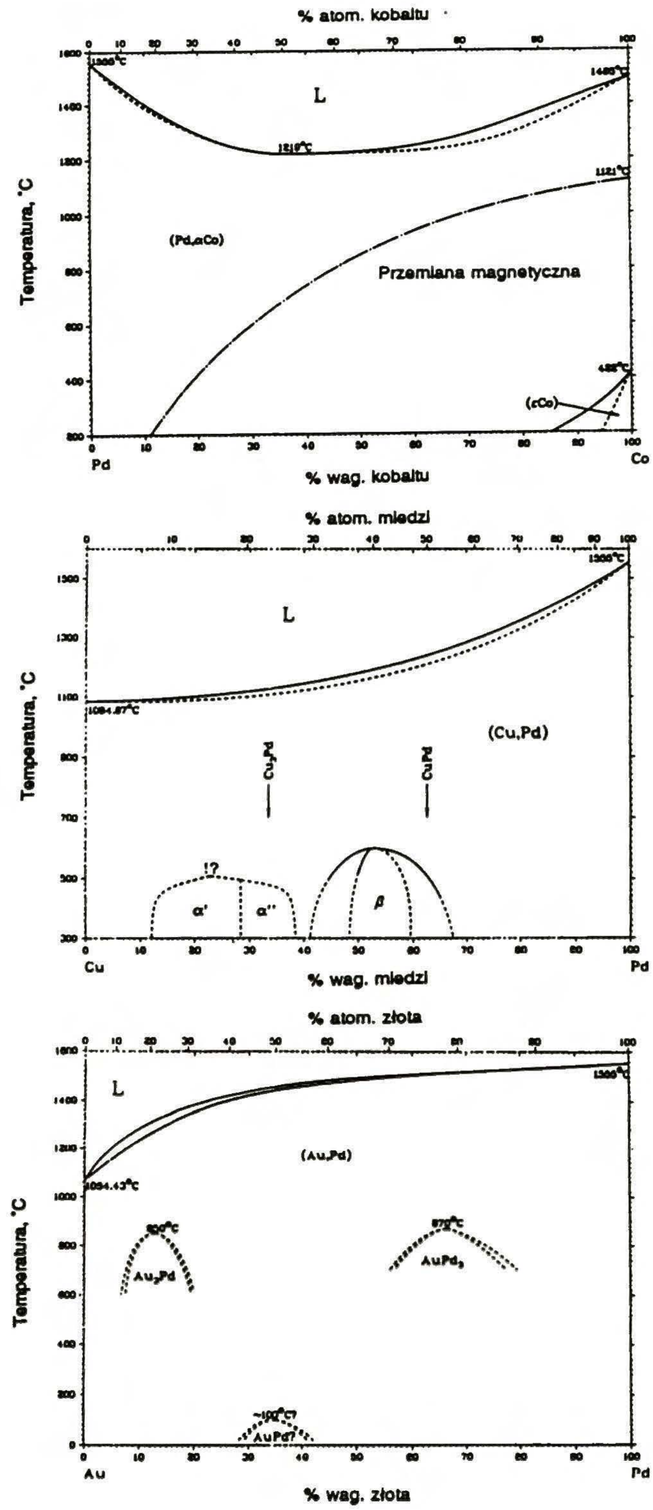
W niniejszej pracy podjęto problem charakteryzacji nośnikowych układów bimetalicznych zawierających pallad. Wybór drugiego składnika metalicznego był uwarunkowany trzema względami.

Po pierwsze, należało przebadać układy ważne ze względu na ich potencjalne zastosowanie w praktyce jako katalizatorów.

Po drugie, przy przejściu od badań układów monometalicznych typu Pd/nośnik, stopień złożoności proponowanych układów bimetalicznych nie mógł być zbyt wysoki. Dlatego zdecydowano się na badanie takich układów stopowych, w których występuje pełna mieszalność w fazie stałej palladu z drugim metalem.

Po trzecie, wybór metalu-domieszki musiał być również podyktowany dotychczasową wiedzą odnośnie własności katalitycznych tego składnika w reakcjach, które postanowiono zastosować jako sondy katalityczne. Chodziło głównie o to, aby własności domieszki w istotny sposób różniły się od własności palladu tak, aby użyta reakcja katalityczna mogła być bardzo czułą sondą katalityczną.

Z tych trzech powodów wybór kobaltu, a następnie miedzi i złota, wydaje się być uzasadniony. Nośnikowe układy Pd-Co, Pd-Cu i Pd-Au mają istotne znaczenie w katalizie, czego dowodem są odpowiednie patenty (Pd-Co i Pd-Cu/Al_2O_3 - utlenianie aldehydów i węglowodorów, oczyszczanie samochodowych gazów wylotowych [69], Pd-Au/Al_2O_3 - konwersja n-heptanu [9], Pd-Au/SiO_2 - synteza octanu winylu, Pd-Au/ziemia okrzemkowa - selektywne uwodornianie śladów acetylenu w etylenie (odnośniki literaturowe #85 i #92 cytowane w [12]). Układy Pd-Co, Pd-Cu i Pd-Au wykazują pełną mieszalność w fazie stałej (Rys. 3), z pewną niesprecyzowaną bliżej skłonnością do tworzenia związków intermetalicznych w przypadku Pd-Cu i Pd-Au.



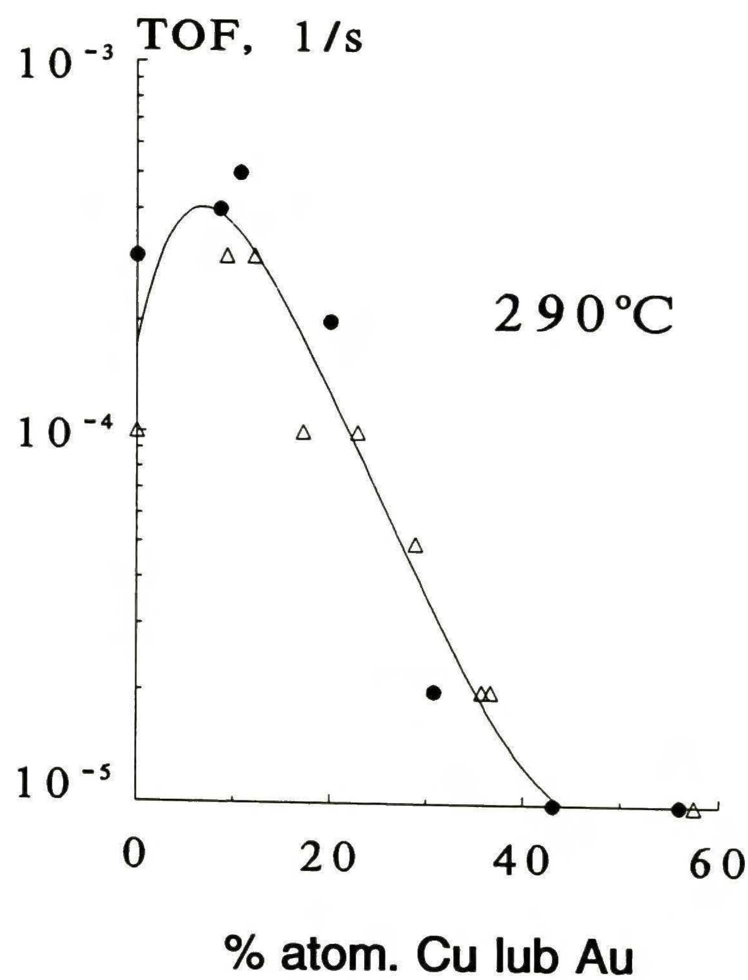
Rys. 3. Wykresy fazowe stopów Pd-Co, Pd-Cu, Pd-Au wg [70].

Zastosowanie konwersji węglowodorów nasyconych, jako reakcji testującej powierzchnie stopów Pd wydawało się interesujące w przypadku układu Pd-Co. Własności palladu są znane, m. in., z wcześniejszych badań prowadzonych w Zakładzie Katalizy na Metalach IChF PAN [71-73]. Np. wiadomo było, że wykazuje on określoną aktywność w izomeryzacji alkanów. Natomiast kobalt był znany jako metal, wobec którego następuje bardzo intensywna hydrogenoliza węglowodorów. Stąd badanie układów złożonych z dwóch tak bardzo różniących się pod względem własności katalitycznych metali wydało się interesujące. Wyniki otrzymane w niniejszej pracy potwierdzają te prognozy.

Po przebadaniu stopów Pd-Co, zdecydowano się na wprowadzenie do palladu składnika wykazującego aktywność katalityczną bardzo niską w porównaniu z palladem. Takie warunki spełniały miedź, złoto i srebro. Wskazywały na to wyniki konwersji węglowodorów na epitaksjalnie orientowanych (111) filmach stopów Pd-Au [74] oraz Pd-Ag i Pd-Cu [75], a także dane literaturowe dotyczące innych układów bimetalicznych: proszków Ni-Cu ([76] i Pd-Au [77], filmów Rh-Cu [78] i Ir-Au [79] oraz katalizatorów Ir-Au/SiO_2 [56]. W niniejszej pracy zrezygnowano z badania nośnikowych katalizatorów Pd-Ag, ponieważ uznano, że nie należy wprowadzać komplikacji związanych z wysoką segregacją powierzchniową jednego ze składników (srebra, [80]). Większość danych literaturowych wskazuje, że w przypadku układów Pd-Au i Pd-Cu poddanych redukcji w wodorze w temperaturach 300÷500°C nie obserwuje się zbyt drastycznej segregacji któregoś z metali ku powierzchni.

Ponadto, badania aktywności katalitycznej dobrze zhomogenizowanych filmów Pd-Au [74] i Pd-Cu [75] pokazały, że istnieją przesłanki dla zastosowania konwersji węglowodorów do charakteryzowania powierzchni tych układów bimetalicznych osadzonych na nośniku. Stwierdzono mianowicie występowanie maksimum aktywności w reakcji izomeryzacji neopentanu (czyli efekt synergetyczny, Rys. 4). Gdyby stopień homogenizacji stopu był niski, to układy takie (jak to już wcześniej zaznaczono)

powinny zachowywać się w reakcji jak mieszaniny mechaniczne składników stopu (Pd i Au/Cu) i nie wykazywać maksimum w przebiegu zależności aktywność-skład stopu.



Rys. 4. Efekt synergetyczny w reakcji izomeryzacji neopentanu na epitaksjalnie orientowanych (111) filmach stopów Pd-Au [74] i Pd-Cu [75].

3. CEL PRACY

W niniejszej pracy postawiono sobie następujące cele:

1. Możliwie pełne scharakteryzowanie, przy zastosowaniu dostępnych metod fizycznych i chemicznych, układów bimetalicznych zawierających pallad domieszkowany drugim metalem, którym kolejno były: kobalt, miedź i złoto.

2. Ocena przydatności stosowania sond chemicznych, takich jak katalityczna konwersja alkanów i chemisorpcja, do określania stanu powierzchni fazy aktywnej w układach bimetal/nośnik.

3. Zbadanie możliwości uzyskania układów bimetalicznych o wysokiej dyspersji.

Praca ta jest rozszerzeniem badań, prowadzonych w Zakładzie Katalizy na Metalach Instytutu Chemii Fizycznej PAN nad charakteryzowaniem układów pallad/nośnik, na obiekty skomplikowane wprowadzeniem do nich drugiego metalu.

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1. Przygotowanie obiektów badań - nośnikowych katalizatorów bimetalicznych na bazie palladu

4.1.1. Przygotowanie materiałów do preparatyki katalizatorów

W celu otrzymania serii układów bimetalicznych na nośniku zawierających pallad zastosowano metodę impregnacji kapilarnej. W metodzie tej nośnik jest kontaktowany z roztworem soli metalu w ilości odpowiadającej objętości porów nośnika. Nośnikiem użytym w tej pracy była krzemionka firmy Serva (RFN, czystość: puriss, frakcja ziaren 80-100 mesh) o objętości porów 0.8 cm^3/g. Nośnik został wstępnie poddany następującej obróbce:

a) trzykrotne przemycie porcji SiO_2 roztworem 0.2 N HCl,
b) przemywanie wodą redestylowaną aż do uzyskania odczynu obojętnego (sprawdzenie przy zastosowaniu roztworu $AgNO_3$, czy w przesączu znajdują się jony chlorkowe),
c) suszenie w powietrzu w temperaturze 120°C przez 16 godzin.

Następnie krzemionka została przesypana do słoika z zamknięciem szlifowym, który umieszczono w eksykatorze.

Zaplanowano preparatykę kilku serii katalizatorów typu Pd-M/SiO_2 (M = Co, Cu lub Au). Dla oznaczenia składu katalizatorów przyjęto notację Pd*X*M*(100-X)*/SiO_2, gdzie *X* jest % atomowym palladu w fazie metalicznej:

a) Seria katalizatorów Pd-Co/SiO_2 o sumarycznym napełnieniu metalem równym 10 % wag. Dodatkowo przygotowano serię katalizatorów o napełnieniu 1 % wag., stosując metodę impregnacji z użyciem dużego nadmiaru roztworu (tzw. impregnacja mokra) (Tabela 1),
b) Seria katalizatorów Pd-Cu/SiO_2 o sumarycznym napełnieniu metalem równym 2 % wag., oraz jeden katalizator Pd75Cu25/ SiO_2 o napełnieniu metalem równym 10% wag. (Tabela 2),

c) Seria katalizatorów Pd-Au/SiO_2 o sumarycznym napełnieniu metalem równym 2 % wag., oraz jeden katalizator Pd70Au30/ SiO_2 o napełnieniu metalem równym 10% wag. (Tabela 3).

W tym celu przygotowano roztwory zawierające jony metali w takim stężeniu, aby otrzymać żądany skład katalizatora:

Pd-Co/SiO_2

W przypadku przygotowania katalizatorów o napełnieniu metalem 10 % wag., roztwory do impregnacji uzyskano przez rozpuszczenie odpowiednich ilości drutów palladowego i kobaltowego (Johnson Matthey, Wielka Brytania, czystość Specpure) w kwasie solnym (cz.d.a., POCh Gliwice), a następnie rozcieńczenie wodą redestylowaną do objętości wynikającej z wymogów impregnacji kapilarnej. W przypadku serii o napełnieniu 1 % wag., roztwory do impregnacji otrzymano przez rozpuszczenie w wodzie redestylowanej $PdCl_2$ i $CoCl_2$ (cz.d.a., POCh Gliwice). Objętość roztworu do mokrej impregnacji krzemionki była trzykrotnie większa od objętości porów.

Pd-Cu/SiO_2

Roztwory do impregnacji otrzymano przez rozpuszczenie odpowiednich ilości chlorków $PdCl_2$ i $CuCl_2$ (cz.d.a., POCh Gliwice) w wodzie redestylowanej z niewielkim dodatkiem kwasu solnego (cz.d.a., POCh Gliwice), a następnie rozcieńczenie wodą redestylowaną do żądanej objętości, wynikającej z wymogów impregnacji kapilarnej.

Pd-Au/SiO_2

Odpowiednie ilości drutów palladowego i złotego (Johnson Matthey, Specpure) rozpuszczono w wodzie królewskiej, otrzymanej przez zmieszanie kwasów chlorowodorowego i azotowego (oba cz.d.a. z POCh Gliwice), a następnie rozcieńczono wodą redestylowaną do żądanej objętości, wynikającej z wymogów impregnacji kapilarnej.

Aby obliczyć ilości metali, potrzebne do przygotowania roztworów impregnujących, założony skład katalizatora (wyrażony w % atomowych) przeliczano na ułamki wagowe według wzoru:

$$x_{Pd} = \frac{\%at._{Pd}\, M_{Pd}}{\%at._{Pd}\, M_{Pd} + (100 - \%at._{Pd})\, M_M}$$

gdzie x_{Pd} jest ułamkiem wagowym palladu, M_{Pd} - masą atomową palladu, a M_M - masą atomową drugiego metalu w stopie.

4.1.2. Opis przebiegu preparatyki oraz wstępnej obróbki katalizatorów

Odważoną porcję nośnika umieszczano w zlewce i zalewano przygotowaną porcją roztworu impregnującego. Następnie mocowano naczynie na urządzeniu umożliwiającym obracanie z regulowaną prędkością w pozycji odchylonej od pionu o kąt 60°tak, aby mieszany nośnik mógł równomiernie wysycić się roztworem. Po 1÷2 godzinach obracania się zlewki, zaczynano stopniowo ją ogrzewać z zewnątrz za pomocą lampy promiennikowej. Płynną regulację temperatury zlewki zapewniało zasilanie lampy z autotransformatora. Kiedy materiał w naczyniu stawał się sypki, urządzenie wyłączano, a katalizator wstawiano do suszarki, gdzie przebywał 8 godzin w temperaturze 120°C.

Jak wcześniej wspomniano, jedną serię katalizatorów (1% wag. Pd-Co/SiO_2) wykonano metodą impregnacji mokrej. Nadmiar roztworu chlorków palladu i kobaltu kontaktowano z krzemionką w pionowo ustawionej nieruchomej (tzn. nie obracanej) zlewce i prowadzono odparowanie rozpuszczalnika. Po usunięciu rozpuszczalnika stwierdzono, że dolna część preparatów była znacznie intensywniej zabarwiona (ciemniejsza) niż górna.

Wysuszone katalizatory pretraktowano w powietrzu w reaktorze przepływowym w warunkach złoża fluidalnego. Całą ilość preparatu ogrzewano od temperatury pokojowej do 450°C (liniowy przyrost temperatury 3°/min, programer temperatury P3303 firmy Wilmer, Polska), a następnie kalcynowano w tej temperaturze przez okres 3 godzin. Po ostudzeniu katalizator przesypywano do słoików szklanych z zamknięciem szlifowym i umieszczano w eksykatorze.

Ostatecznie otrzymano cztery serie katalizatorów o składzie nominalnym przedstawionym w Tabelach 1, 2 i 3:

Tabela 1

Wykaz katalizatorów Pd-Co/SiO_2 użytych w niniejszej pracy

Katalizator	% at. Pd	% at. Co
10 % wag. metalu		
Pd100	100	0
Pd75Co25	75	25
Pd50Co50	50	50
Pd25Co75	25	75
Co100	0	100
1 % wag. metalu		
Pd100	100	0
Pd83Co17	83	17
Pd67Co33	67	33
Pd50Co50	50	50
Pd33Co67	33	67
Pd17Co83	17	83
Co100	0	100

Tabela 2

Wykaz katalizatorów Pd-Cu/SiO_2 użytych w niniejszej pracy

Katalizator	% at. Pd	% at. Cu
2 % wag. metalu		
Pd100	100	0
Pd96Cu04	96	4
Pd90Cu10	90	10
Pd85Cu15	85	15
Pd75Cu30	75	25
Pd50Cu50	50	50
Pd25Cu75	25	75
Pd10Cu90	10	90
Cu100	0	100
10 % wag. metalu		
Pd75Cu25	75	25

Tabela 3

Wykaz katalizatorów Pd-Au/SiO_2 użytych w niniejszej pracy

Katalizator	% at. Pd	% at. Au
2 % wag. metalu		
Pd100	100	0
Pd96Au04	96	4
Pd90Au10	90	10
Pd85Au15	85	15
Pd70Au30	70	30
Pd50Au50	50	50
Pd25Au75	25	75
Au100	0	100
10 % wag. metalu		
Pd70Au30	70	30

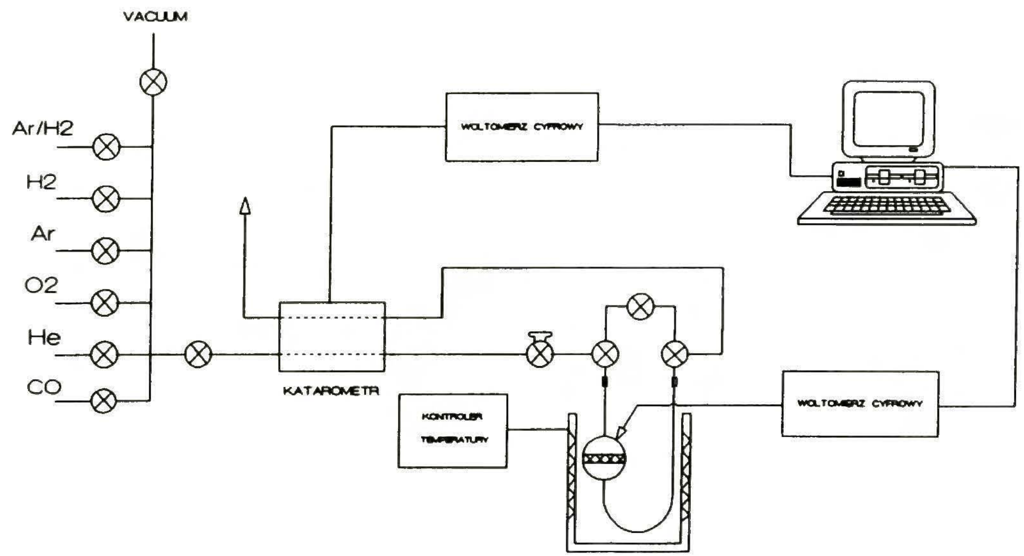
4.1.3. Katalizatory beznośnikowe użyte w niniejszej pracy

W trakcie realizacji niniejszej pracy uznano za celowe przebadanie kilku układów beznośnikowych Pd-Au. W tym celu użyto handlowo dostępnych proszków firmy Alfa Ventron (RFN): palladu (czystość 99.95 %, frakcja 0.25-0.55 μm) oraz dwóch stopów Pd-Au (czystość 99.9 %), o stosunku wagowym Pd/Au równym 25/75 (frakcja 0.45÷0.90 μm) oraz 20/80 (frakcja 0.40÷0.80 μm). Zważone w reaktorze próbki proszków były przed reakcją kalcynowane i redukowane, a warunki tej obróbki są podane przy opisie wyników katalitycznych.

4.2. Charakteryzacja katalizatorów bimetalicznych za pomocą temperaturowo-programowanej redukcji, chemisorpcji, dyfrakcji promieni X oraz spektroskopii elektronowej XPS

4.2.1. Badania temperaturowo-programowanej redukcji (TPR). Opis aparatury oraz doświadczenia TPR

Temperaturowo-programowaną redukcję prowadzono w aparaturze przepływowej (Rys. 5), zaopatrzonej w termostatowany (20±0.05°C) katarometr z włóknami wolframowo-renowymi (firma Gow-Mac, USA) służący do analizy składu gazu zawierającego wodór i argon. Przygotowana wstępnie mieszanina wodoru i argonu (6 % obj. H_2 w przypadku stopów Pd-Co, 12 % obj. H_2 dla pozostałych układów) była podawana z butli poprzez kolumnę (napełnioną 15 % wag. MnO/SiO_2) oczyszczającą gaz ze śladów tlenu i masowy regulator przepływu (firma MKS, RFN) na referencyjne ramię katarometru. Następnie gaz przepływał przez 6-drożny zawór dozujący (firma Valco, Szwajcaria), umożliwiający wprowadzanie dla celów kalibracyjnych kontrolowanych impulsów wodoru do głównego strumienia. Zasadniczą częścią aparatury był pyreksowy (lub kwarcowy) reaktor ze spiekiem porowatym z odważoną porcją katalizatora (ok. 0.5 g), dołączony dwoma rurkowymi króćcami o średnicy zewnętrznej ¼ cala do reszty układu za pomocą złączy typu Ultra-Torr (firma Cajon, Ohio, USA). Identyczny reaktor stosowano w badaniach katalitycznych. Jego opis podany jest w części 4.3.1.1 (Rys. 8). Przepływając przez reaktor, część wodoru w trakcie doświadczenia TPR mogła zostać zużyta na redukcję katalizatora i zużycie to było analizowane na podstawie sygnału katarometru, ponieważ gaz wypływający z reaktora przepływał przez ramię pomiarowe analizatora. Pomiędzy reaktorem a ramieniem pomiarowym katarometru umieszczona była mała kolumna z odgazowanym zeolitem typu 4A do usuwania H_2O i HCl, powstających w trakcie redukcji prekursorów. Włókna katarometru stanowiły rezystory mostka Wheatstone'a, a niezrównoważony sygnał mostka był mierzony za pomocą woltomierza cyfrowego typu V545 (5½-cyfrowy, prod. Mera, Polska). Cyfrowy sygnał był rejestrowany przy użyciu karty typu 8255 przez komputer (IBM XT-PC).



Rys. 5. Schemat aparatury przepływowej do badania temperaturowo-programowanej redukcji i chemisorpcji w reżimie impulsowym.

W trakcie doświadczenia TPR (przepływu mieszaniny H_2/Ar przez katalizator) temperaturę złoża podnoszono w sposób liniowy (krok 8°/min) od ok. -50° do ok. 550°C (lub wyżej w przypadku próbek zawierających kobalt). Do regulacji temperatury służył programator typu 2011 (firma Omega, USA). Natomiast pomiar temperatury złoża odbywał się za pomocą termopary typu K (chromel-alumel) połaczonej z cyfrowym miernikiem temperatury (DHN PAN, Polska) zaopatrzonym w wyjście analogowe (1° = 1 mV). Sygnał z wyjścia analogowego był mierzony za pomocą woltomierza cyfrowego typu V530 (4-cyfrowy, Mera, Polska) i rejestrowany, podobnie jak sygnał z mostka katarometrycznego, za pomocą karty 8255 przez komputer IBM-PC. Specjalnie przygotowany program (w języku BASIC) pozwalał na gromadzenie danych (sygnał z katarometru, temperatura, czas) w trakcie doświadczenia TPR. W wyniku doświadczenia uzyskiwano korelacje typu sygnał mostka - temperatura (czas) z odpowiednimi pikami TPR. Ilość zużytego w reakcji redukcji wodoru można było określić dzięki kalibracji katarometru, wykonywanej w każdym doświadczeniu przez zmierzenie sygnału mostka po wprowadzeniu (stosując chromatograficzny zawór pętlicowy typu Valco) do przepływającej mieszaniny H_2/Ar znanej porcji wodoru. Pętlica zaworu (0.35 cm^3) mogła być odpompowywana do próżni ~10^{-5} Torr (1 Torr = 0.133 kPa) lub zasilana wodorem o znanym ciśnieniu (pomiar ciśnienia za pomocą manometru membranowego typu Setra, model 204D, USA).

4.2.2. Badania chemisorpcji wodoru i tlenku węgla

Głównym celem badań chemisorpcyjnych było oznaczenie stopnia dyspersji metalu osadzonego na nośniku. Część doświadczeń była wykonana metodą impulsową przy użyciu aparatury przepływowej (katalizatory Pd-Cu/SiO_2). Pozostałe układy katalityczne (Pd-Co/ oraz Pd-Au/SiO_2) były badane metodą statyczną, w oparciu o pomiar izoterm adsorpcji H_2 i CO.

4.2.2.1. Chemisorpcja H_2 i CO na katalizatorach Pd-Cu/SiO_2. Opis metody impulsowej i sposobu prowadzenia doświadczenia

Badania zostały wykonane w aparaturze użytej w pomiarach TPR (punkt 4.2.1., Rys. 5). Istota doświadczenia polegała na tym, że do strumienia gazu nośnego (Ar lub He), mierzonego za pomocą masowego regulatora przepływu (25 cm^3/min), wprowadzano dokładnie co 5 minut znane impulsy (porcje) adsorbatu (H_2 lub CO), a katarometr mierzył ewentualny ubytek jego stężenia. Przed doświadczeniem odważano w reaktorze (opisanym w p. 4.3.1.1.) odpowiednią ilość katalizatora Pd-Cu/SiO_2 (ok. 0.5 g). Następnie, po dołączeniu reaktora do układu, prowadzono wstępną obróbkę katalizatora. Polegała ona na półgodzinnym przepuszczaniu przez reaktor strumienia tlenu (40 cm^3/min) w temperaturze 300°C, wypłukaniu tlenu z reaktora za pomocą strumienia argonu w 300°C oraz redukcji w strumieniu wodoru (25 cm^3/min). Etap redukcji prowadzono zmieniając w programowany sposób temperaturę katalizatora (8°/min), od temperatury pokojowej do 380°C, następnie utrzymując tę temperaturę przez 15 godzin. Po zakończeniu redukcji usuwano wodór z katalizatora za pomocą strumienia argonu w temperaturze 500°C przez okres 1 godziny. Następnie reaktor studzono w argonie do temperatury 70°C i badano chemisorpcję wodoru wprowadzając adsorbat w sposób impulsowy. Temperaturę katalizatora (70°C) utrzymywano za pomocą ultratermostatu cieczowego. Doświadczenie kończono wówczas, kiedy katarometr wykazywał pełne "przechodzenie" wprowadzanych impulsów wodoru (brak ubytku związanego z adsorpcją). Po adsorpcji desorbowano wodór przez bardzo szybkie ogrzanie reaktora do 450°C i za pomocą katarometru mierzono ilość zdesorbowanego gazu. Po desorpcji powtarzano impulsową adsorpcję wodoru w 70°C i kolejną desorpcję w 450°C. Do oznaczenia dyspersji metodą chemisorpcji H_2 brano średni wynik adsorpcji i desorpcji.

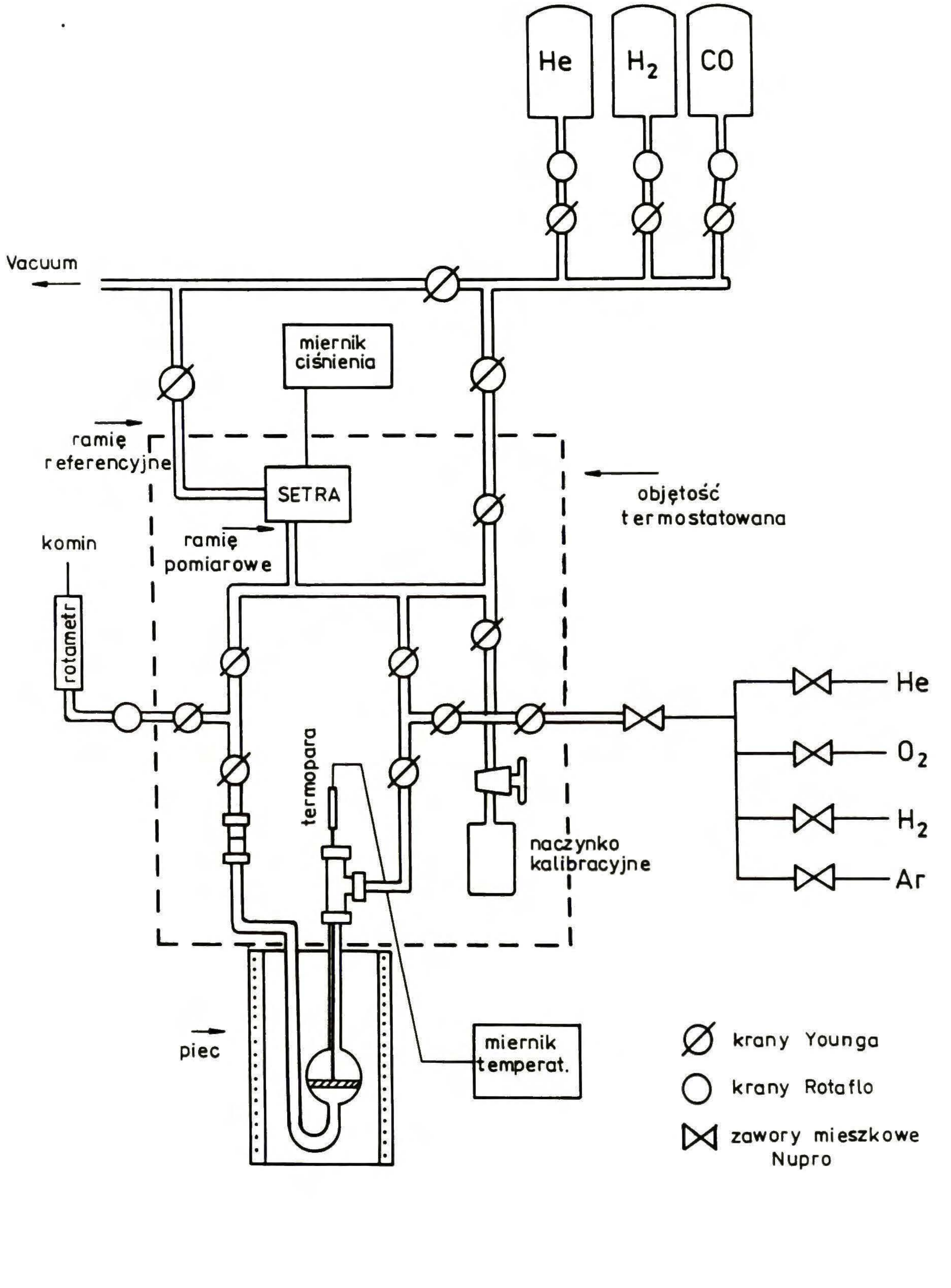
Po zdesorbowaniu wodoru w strumieniu argonu i zestudzeniu reaktora od temperatury 450° do 20°C, zmieniano gaz nośny na hel i wprowadzano impulsy CO, korzystając z zaworu stosowanego przy chemisorpcji H_2.

W trakcie chemisorpcji sygnał z mostka katarometrycznego był zbierany przez komputer, podobnie jak w przypadku doświadczenia TPR. Znane ilości wprowadzanego adsorbatu umożliwiały kalibrację impulsów.

Doświadczenia chemisorpcyjne pozwoliły na określenie dyspersji metalu jako stosunku liczby zaadsorbowanych gramoatomów H do liczby moli metalu w próbce (D_H = H/M) lub stosunku liczby zaadsorbowanych moli CO do liczby moli metalu (D_{CO} = CO/M).

4.2.2.2. Pomiary chemisorpcji H_2 i CO na katalizatorach Pd-Co/SiO_2 i Pd-Au/SiO_2 metodą statyczną

Pomiary przeprowadzono korzystając ze szklanej aparatury próżniowej przedstawionej na Rys. 6. Zasadniczą jej częścią był reaktor z dołączoną do niego objętością pomiarową i różnicowym manometrem membranowym typu Setra (USA, model 204D). Ramię pomiarowe czujnika było dołączone do objętości pomiarowej, a ramię referencyjne do układu wysokiej próżni (~10^{-5} Torr). Cyfrowy odczyt ciśnienia umożliwiał wyznaczenie ciśnienia gazu z dokładnością ±0.05 Tr. Dzięki systemowi bezsmarowych kranów próżniowych (Young, Wielka Brytania) oraz dołączeniu odpowiednich linii gazowych, odważona w reaktorze (identycznym jak w punkcie 4.3.1.1.) porcja katalizatora (ok. 0.1÷0.5 g) mogła być poddana wstępnej obróbce (kalcynacji, redukcji, wypłukaniu wodoru po redukcji) w warunkach analogicznych do przedstawionych w punkcie 4.3.1.2. Po wypłukaniu wodoru argonem w 500°C, reaktor schładzano do temperatury 100°C (w przypadku adsorpcji H_2 na Pd-Co/SiO_2) lub 20°C (przy adsorpcji H_2 na Pd-Au/SiO_2) i odpompowywano do ciśnienia ~10^{-5} Torr (mierzonego przy pomocy próżniomierza McLeoda). Następnie, po uzyskaniu stałej temperatury termostatowanej objętości pomiarowej (ok. 25÷30°C, w zależności od temperatury panujacej w laboratorium), przystępowano do kalibrowania tej objętości za pomocą rozprężenia do niej helu z ampułki o dokładnie zmierzonej objętości (przez zważenie wypełniającej ją wody redestylowanej). Podobnie wyznaczano objętość martwą reaktora z katalizatorem. Pomiar ten wykonywano

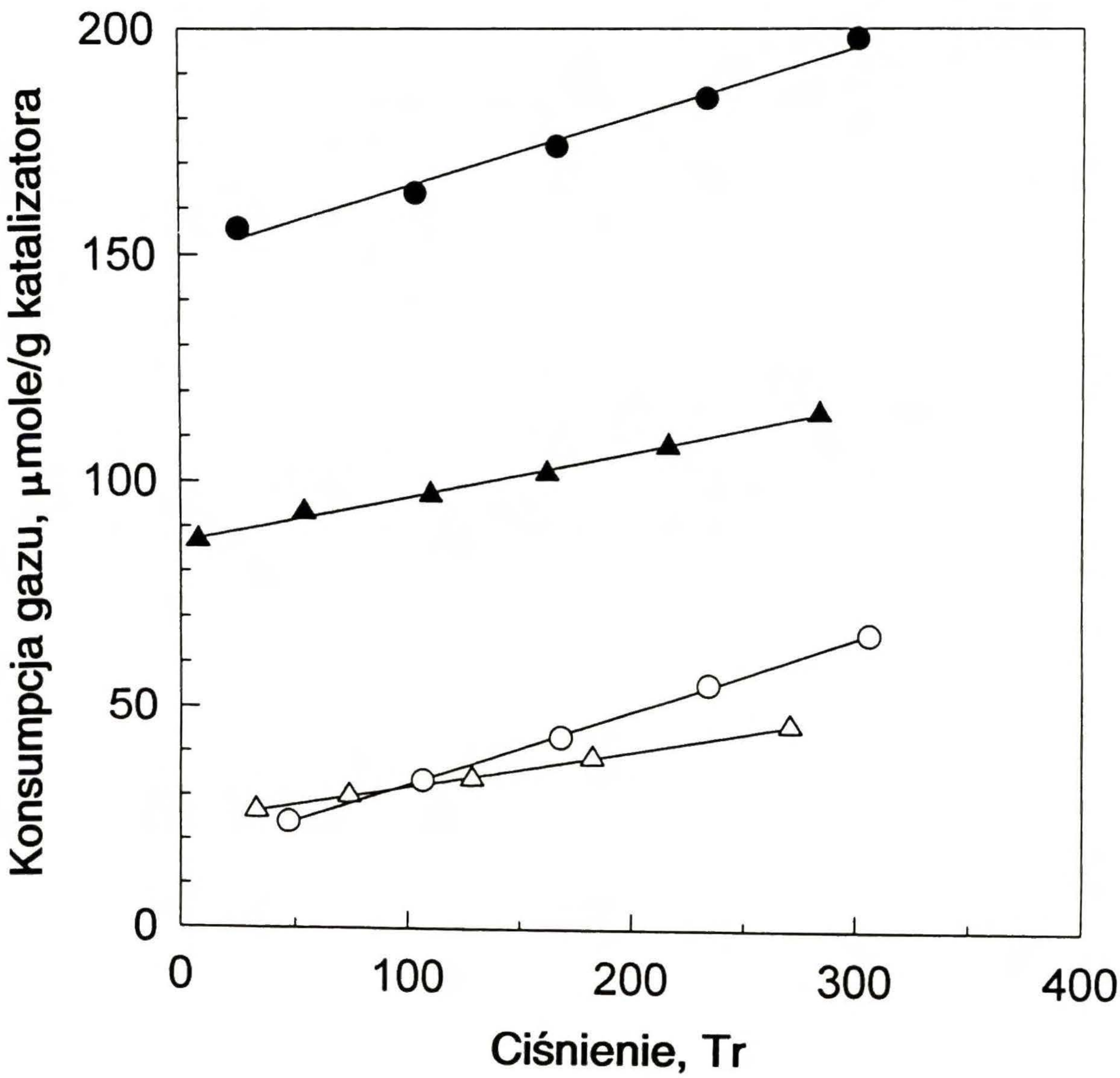


Rys. 6. Schemat aparatury do pomiaru chemisorpcji w reżimie statycznym.

8 razy i, po odrzuceniu skrajnych wyników, obliczano średnie wartości objętości układu i reaktora.

Po wypompowaniu helu wprowadzano do układu pomiarowego wodór i mierzono jego ciśnienie. Następnie otwierano krany i rozprężano gaz do reaktora. Obserwowano stopniowy (dzięki postępującej adsorpcji) spadek ciśnienia wodoru w układzie. Wyczekiwanie na ustalenie się równowagi trwało od 0.5 (dla układu Pd-Au/SiO_2) do 1 godziny (dla Pd-Co/SiO_2). Dalsze postępowanie zależało od badanego układu. W przypadku stopów Pd-Au/SiO_2 po zmierzeniu ciśnienia równowagowego odcinano kranami reaktor od objętości pomiarowej, którą zasilano dodatkową porcją wodoru. Ponowne rozprężenie gazu do reaktora umożliwiało pomiar adsorpcji pod nieco wyższym ciśnieniem (drugi punkt izotermy adsorpcji). Tak postępując i zwiększając stopniowo ciśnienie, uzyskiwano od 4 do 8 punktów doświadczalnych. W rezultacie otrzymywano zależność objętości zaadsorbowanego wodoru w funkcji jego ciśnienia (dla zakresu od ułamka Torr do 300÷400 Torr), czyli izotermę adsorpcji. Aby odjąć udział wodoru zużytego na tworzenie się β-wodorku w układach zawierających pallad zastosowano procedurę mierzenia powtórnej izotermy sorpcji, po półgodzinnym odpompowywaniu wodoru w temperaturze pokojowej. Takie postępowanie powinno doprowadzić do rozłożenia β-wodorku palladu i powtórzona wg powyższego opisu procedura pomiarowa prowadzi do zmierzenia ilości słabo związanego wodoru (zaadsorbowanego na nośniku oraz zużytego na utworzenie β-wodorku palladu). Niniejsza procedura, określona jako "back-sorption method", została zaproponowana przez Bensona i in. [81] i była stosowana, m.in., w badaniu dyspersji układów Pd-M/nośnik metodą chemisorpcji H_2 [82,83]. Odjęcie drugiej izotermy sorpcji od pierwszej daje w wyniku izotermę nieodwracalnej adsorpcji H_2, a zatem ilość nieodwracalnie związanego wodoru (wielkość potrzebną do wyznaczenia stopnia dyspersji metalu).

Rys. 7 przedstawia wyniki pomiaru adsorpcji wodoru na jednym ze stopów Pd-Au/SiO_2.



Rys. 7. Izotermy chemisorpcji wodoru (trójkąty) i CO (kółka) na katalizatorze 2 % wag. Pd85Au15/SiO_2 w temperaturze 20°C. Sorpcja całkowita - symbole zaczernione, sorpcja odwracalna - symbole puste.

Natomiast w przypadku katalizatorów Pd-Co/SiO_2 pierwszy punkt równowagi adsorpcji H_2 dotyczył najwyższego ciśnienia, tj. ok. 300÷400 Torr. Następnie zbierano punkty doświadczalne desorbując wodór z katalizatora, tzn. łącząc reaktor z odpompowywaną sukcesywnie objętością pomiarową. W ten sposób mierzono izotermę desorpcji (ok. 6÷8 punktów). Ciśnienie równowagowe zmieniało się od 300÷400 Torr do kilku lub nawet ułamka Torr. Taki sposób pomiaru (desorpcja zamiast adorpcji, temperatura 100°C) był zalecany dla układów zawierających kobalt [84]. Postępowanie to wynika z konieczności wyeliminowania problemów związanych z powolną adsorpcją wodoru w temperaturze pokojowej na próbkach zawierających kobalt. Ekstrapolacja liniowa do zerowej wartości ciśnienia (p_{H2} = 0) daje wartość objętości zaadsorbowanego wodoru, potrzebną do obliczenia dyspersji metalu (D_H, czyli H/M).

Po badaniu chemisorpcji wodoru, próbki Pd-Au/SiO_2 oraz Pd-Co/SiO_2 odgazowywano w temperaturze 500°C przez 1 godzinę. Następnie, po obniżeniu temperatury reaktora do 20°C, prowadzono pomiar adsorpcji CO, postępując podobnie jak w przypadku adsorpcji wodoru na stopach Pd-Au/SiO_2. Również tutaj wyznaczano ilość odwracalnie sorbowanego gazu (w tym także udział nośnika), aby po jej odjęciu od pierwszej izotermy obliczyć ilość nieodwracalnie zaadsorbowanego CO. W rezultacie otrzymywano wartość dyspersji metalu, obliczoną za pomocą adsorpcji CO (D_{CO}, czyli CO/M).

4.2.3. Badanie katalizatorów bimetalicznych na bazie palladu metodą dyfrakcji promieni X

Zapis profili dyfrakcyjnych wykonywano na aparacie Rigaku-Denki (Japonia) z lampą miedziową firmy Philips jako źródłem promieniowania Cu*Kα*, stosując filtr niklowy. Badany preparat, po sproszkowaniu w moździerzu agatowym, wcierano w płytkę wykonaną ze spieku szklanego o dużej porowatości. Następnie płytkę tę umieszczano w kamerze rentgenowskiej-reaktorze bezgradientowym [45], montowanym na goniometrze dyfraktometru w miejscu uchwytu

preparatu. Do kamery była doprowadzona linia gazowa zapewniajaca przepływ wodoru i helu, potrzebnych do obróbki *in situ* badanych obiektów. Gazy były oczyszczane na sitach molekularnych 5A i w płuczce z MnO/SiO_2. Badane katalizatory bimetaliczne redukowano w wodorze, najpierw w sposób programowany (z szybkością 8°/min) osiągając 380°C, a potem kontynuując redukcję w tej temperaturze przez 15 godzin. Dla katalizatorów serii 10 % wag. $Pd-Co/SiO_2$ dokonano rejestracji widm rentgenowskich również po dwugodzinnej redukcji. Po schłodzeniu kamery w wodorze do temperatury ok. 200°C rozpoczynano rejestrację profilu dyfrakcyjnego, zbierając dane metodą punkt po punkcie (ang. "step-by-step") z krokiem 0.05°. Utrzymywanie próbki w wodorze w 200°C miało zapobiec ewentualnemu jej utlenianiu w wyniku przypadkowego wniknięcia powietrza do kamery w trakcie długotrwałego pomiaru rentgenowskiego. Dane zbierano w zakresie kątów 2θ od 30° do 72°. Profile dyfrakcyjne pochodzące od fazy metalicznej otrzymywano metodą odpowiedniego wygładzania danych [85], a następnie odjęcia profilu tła nośnika [86].

4.2.4. Badanie katalizatorów $Pd-Co/SiO_2$ i $Pd-Au/SiO_2$ metodą spektroskopii elektronowej XPS

Katalizatory 10 % wag. $Pd-Co/SiO_2$ były przebadane za pomocą spektrometru VG ESCALAB-5 (Vacuum Generators, Wielka Brytania) przez doktora A.Yu. Stakheeva w Catalytic Ipatieff Laboratory w Northwestern University (Evanston, Illinois, USA). Użyto niemonochromatycznego promieniowania $AlK_{\alpha1,2}$. Spektrometr był wyposażony w komorę preparatywną umożliwiającą obróbkę próbki w kontrolowanej atmosferze gazowej (redukcja w wodorze) w podwyższonej temperaturze.

Przygotowanie próbek katalizatorów do badań metodą XPS polegało na uformowaniu mocnych i jednocześnie cienkich pastylek przy użyciu prasy hydraulicznej. Po umieszczeniu skalcynowanych w powietrzu w 300°C próbek w komorze preparatywnej, następowała ich redukcja w przepływie wodoru w 380°C przez 2 godziny. Po redukcji próbki były przenoszone do komory analitycznej bez

kontaktu z powietrzem.

Stosunek Pd/Co na powierzchni próbek był określany z integralnych intensywności linii Pd *3d* oraz Co $2p_{3/2}$. W obliczeniach skorzystano ze współczynników czułości podanych przez Wagnera i in. [87]. Przed całkowaniem pików odejmowano tło, zakładając jego liniową zmienność.

Badania XPS katalizatorów Pd-Au/SiO_2 były wykonane przez magistra inż. Janusza Sobczaka (Laboratorium Specjalistyczne Spektroskopii Elektronowych (AES-XPS) Zakładu Fizykochemii Powierzchni Instytutu Chemii Fizycznej PAN) na spektrometrze firmy Fisons Instr., typ VG ESCALAB-210 (Wielka Brytania). Zastosowano niemonochromatyczne promieniowanie MgK_{α}. Ze względu na brak komory preparatywnej, doświadczenia przeprowadzono *ex situ*. Po redukcji próbek w reaktorze szklanym przez 15 godzin w temperaturze 380°C były one przemywane helem i schładzane do temperatury pokojowej. Następnie po zapowietrzeniu reaktora przenoszono je do komory analitycznej spektrometru. W widmach XPS szukano linii następujących pierwiastków: Pd, Au, C, Cl, Si, O i N. Intensywności pików charakterystycznych dla palladu były znacznie wyższe od linii pochodzących od złota, nawet dla układów bimetalicznych z przewagą Au. Wynik ten, sugerujący segregację Pd do powierzchni stopu, winien być traktowany z dużą ostrożnością, ponieważ nie musi być charakterystyczny dla próbek poddanych redukcji w wodorze. Wiadomo bowiem, że w stopach Pd-Au poddanych obróbce w atmosferze utleniającej, Pd wędruje ku powierzchni próbki [88-90]. Dlatego w prezentowanych tu badaniach zwrócono uwagę na obecność i stan krzemu, ponieważ stwierdzono w próbkach jego dwa rodzaje: Si^{IV} i $Si^{<IV}$. Stosunek atomowy Si(IV)/Si(<IV) określano z integralnych intensywności linii Si *2p*: 103.4 eV [Si(IV)] i 99.2 eV [Si(<IV)]. Uwzględniono poprawki na przekrój czynny fotoelektronów oraz transmisję analizatora. Względne stężenia obu rodzajów krzemu określono korzystając ze standardowego programu komputerowego dostarczonego przez producenta spektrometru.

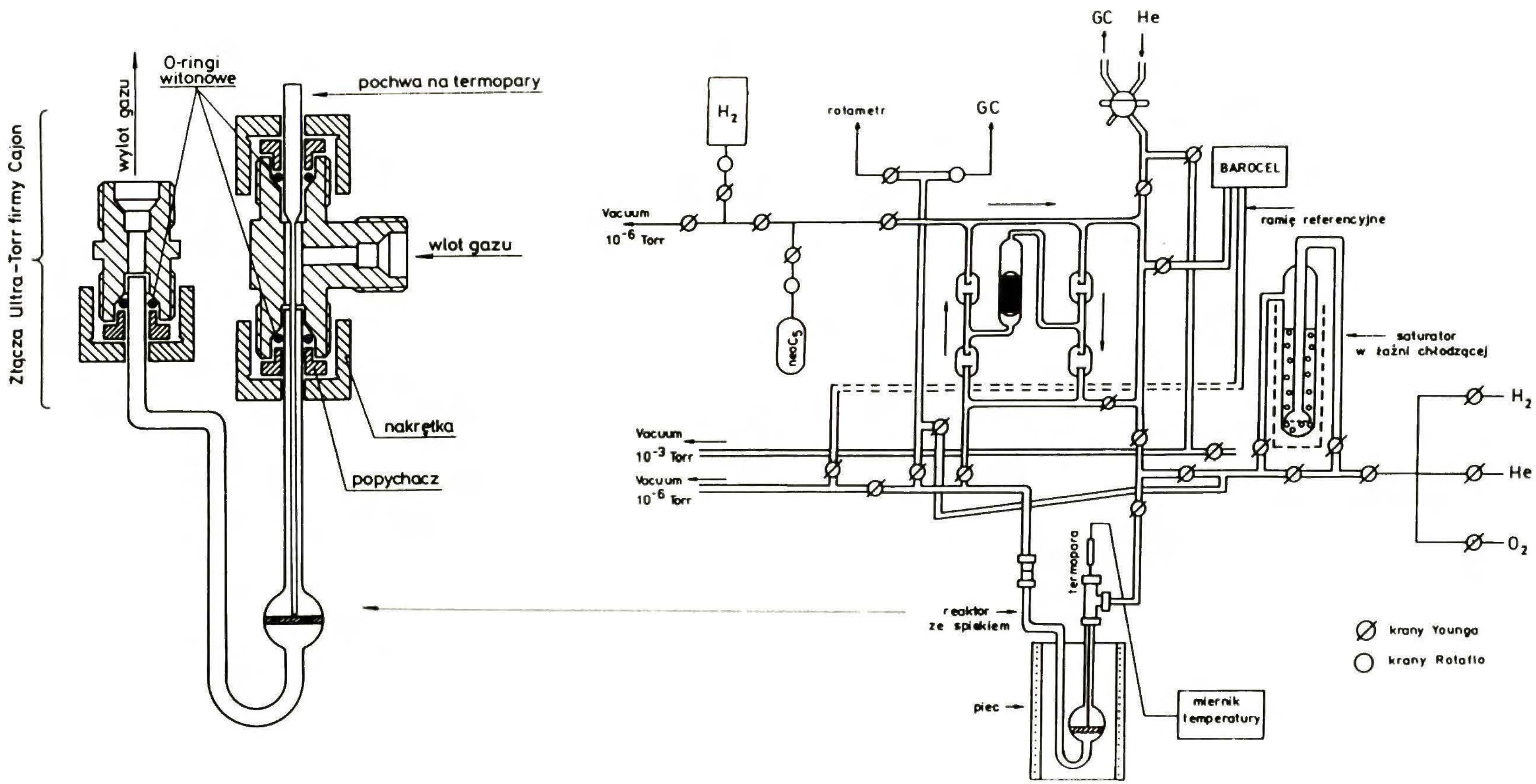
4.3. Badania reakcji węglowodorów nasyconych z wodorem na katalizatorach bimetalicznych

4.3.1. Katalityczna konwersja neopentanu (2,2-dimetylopropanu)

4.3.1.1. Opis aparatury do badania reakcji konwersji neopentanu

Reakcja konwersji neopentanu w obecności wodoru była prowadzona w układzie statycznym z cyrkulacją (Rys. 8). Zasadniczą częścią aparatury był pyreksowy reaktor ze spiekiem o średniej porowatości i dwoma króćcami o średnicy zewnętrznej ¼ cala, dołączany do układu cyrkulacyjnego za pomocą dwóch złączy Ultra-Torr (firma Cajon, Ohio, USA). Rysunek przedstawia również sposób zamocowania reaktora i termopary kontrolującej temperaturę złoża. Cyrkulację mieszaniny reakcyjnej zapewniał oscylacyjny ruch szczelnego tłoczka oraz odpowiednio otwierających i zamykających się zaworków szklanych. Przygotowanie mieszaniny reakcyjnej było realizowane dzięki zmierzeniu ciśnienia parcjalnego neopentanu i wodoru za pomocą ciśnieniomierza membranowego typu Barocel 1174 (Datametrics, Wilmington, USA). Analizy produktów reakcji dokonywano za pomocą chromatografu gazowego Hewlett Packard 5890 Series II zaopatrzonego w 6-metrową kolumnę (o średnicy ⅛ cala), wypełnioną skwalanem osadzonym na Chromosorbie P (60-80 mesh), i w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) oraz integrator HP 3396 Series II. Nabór próbek realizowano za pomocą sześciodrożnego zaworu chromatograficznego firmy Valco (Szwajcaria) połączonego z układem cyrkulacyjnym. Przed każdą analizą pętlica zaworu (objętość 0.25 cm^3) była odpompowywana przy użyciu pompy rotacyjnej.

Do układu reakcyjnego dołączone były trzy linie: dwie próżniowe i jedna gazowa, doprowadzająca (pod ciśnieniem nieco wyższym od atmosferycznego) gazy służące do kalcynacji i redukcji katalizatorów. Każda z linii próżniowych składała się z pompy rotacyjnej, pompy dyfuzyjnej, mierników próżni oraz systemu bezsmarowych kranów próżniowych firmy Young (Wielka Brytania). Jedna linia służyła do przygotowania i wprowadzenia mieszaniny



Rys. 8. Schemat aparatury do pomiaru kinetyki reakcji: konwersji neopentanu w reżimie statycznym z cyrkulacją oraz konwersji n-heksanu w reżimie przepływowym.

reakcyjnej, druga do uzyskania odpowiedniej próżni w reaktorze. Linia gazowa umożliwiała doprowadzenie tlenu (do kalcynacji), wodoru (do redukcji) oraz helu (do przepłukiwania złoża katalizatora). W skład tej linii wchodziły odpowiednie zawory regulacyjne, krany odcinające przepływ, rotametr oraz oczyszczacze gazów. Oczyszczanie tlenu (czystość techniczna, z butli) odbywało się dzięki przepuszczaniu go przez krzemionkę utrzymywaną w temperaturze -78°C. Wodór i hel (o czystości technicznej) były oczyszczane poprzez przepuszczenie ich przez płuczki z krzemionką w temperaturze -196°C oraz złoże MnO/SiO_2 pracujące w temperaturze pokojowej. Usuwanie tlenu z H_2 i He przez MnO/SiO_2 manifestowało się zmianą koloru słupa złoża z zielonego na brązowy. Aktywację oraz regeneracje oczyszczacza prowadzono w strumieniu wodoru w temperaturze 400°C.

4.3.1.2. Opis badania konwersji neopentanu

Odważoną porcję (0.02÷1 g, w zależności od katalizatora) wstępnie skalcynowanej próbki (punkt 4.1.2.) umieszczano na spieku reaktora, który dołączano do układu. Następnie złoże katalizatora odpompowywano do ciśnienia ~10^{-5} Torr. Standardowa obróbka katalizatora przed reakcją była następująca: kalcynacja w strumieniu tlenu (40 cm^3/min) w 300°C przez 30 minut, odpompowanie O_2 w tej temperaturze przez 10 minut, schłodzenie reaktora pod próżnią do temperatury pokojowej (RT), redukcja wodorem (25 cm^3/min) z programowanym wzrostem temperatury od RT do 380°C z krokiem 8°/min, redukcja w temperaturze 380°C przez 15 godzin, przepłukiwanie złoża katalizatora helem przez 1 godzinę w 500°C , po którym następowało schłodzenie w strumieniu helu do temperatury reakcji (zazwyczaj 240°C). Po jej uzyskaniu do reaktora wprowadzano mieszaninę reakcyjną, składającą się z neopentanu i wodoru w proporcji 1:10 ($p_{wodór}$ = 100 Torr, $p_{neopentan}$ = 10 Torr) i uruchamiano pompkę cyrkulacyjną. Zmiany składu mieszaniny reakcyjnej w czasie były rejestrowane co ok. 9 minut za pomocą chromatografu gazowego, w następujących warunkach: temperatura kolumny = 60°C, temperatura komory nastrzykowej = 70°C , temperatura detektora = 170°C. Po dokonaniu 5÷7 analiz

podnoszono temperaturę o ok. 10°C i prowadzono analogiczną analizę mieszaniny reakcyjnej w czasie reakcji. Reakcję neopentanu z wodorem badano zazwyczaj w czterech-pięciu temperaturach (od 240 do ok. 280°C), starając się nie przekroczyć stopnia konwersji wyższego niż 1.5 %. Aktywność katalityczna wyrażona jako TOF (ang. "turnover frequency" - definiowana jako liczba cząsteczek substratu reagujących w ciągu 1 sekundy na pojedynczym centrum aktywnym) była liczona na podstawie dyspersji otrzymanej z pomiarów chemisorpcji wodoru. Początkowy rozkład produktów (= selektywność) był liczony jako procent węglowy neopentanu zużytego w tworzeniu danego produktu; np. % molowy metanu otrzymanego z neopentanu był dzielony przez 5 i normalizowany, aby otrzymać rozkład produktów.

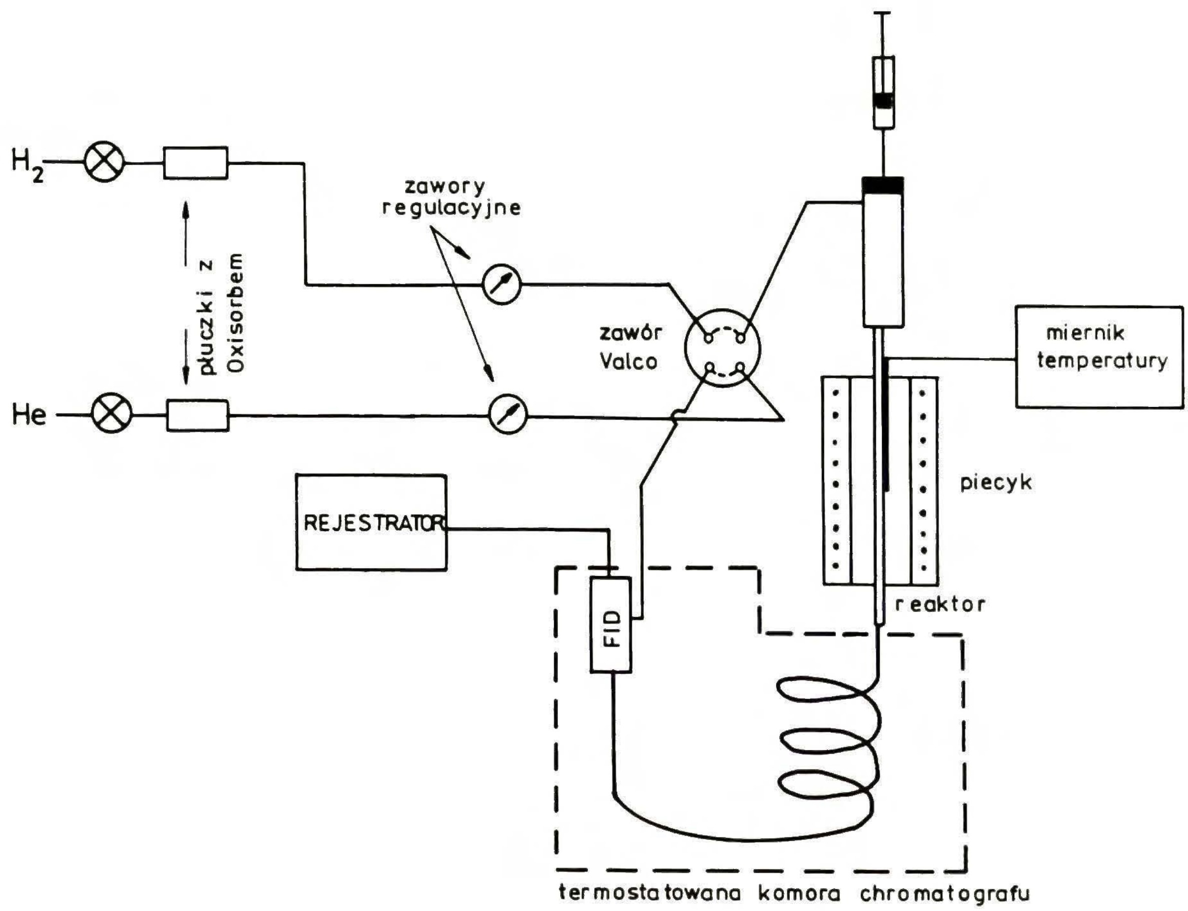
4.3.2. Katalityczna konwersja n-heksanu i metylocyklopentanu na katalizatorach 10 % wag. Pd-Co/SiO_2

Część doświadczalna została wykonana przez autora prezentowanej rozprawy w Instytucie Izotopów Węgierskiej Akademii Nauk w Budapeszcie.

4.3.2.1. Opis aparatury do badania konwersji n-heksanu i metylocyklopentanu w reżimie impulsowym

Reakcje n-heksanu i metylocyklopentanu na katalizatorach serii 10 % wag. Pd-Co/SiO_2 były prowadzone w układzie impulsowym (Rys. 9), opisanym w pracy Paála i Tétényi'ego [91], którego zasadniczą część stanowił reaktor (rurka ze szkła Pyrex o średnicach: wewnętrznej 4 mm i zewnętrznej ¼ cala) połączony na wyjściu z kolumną chromatograficzną. Wlot do reaktora stanowiła grzana komora wstrzykowa firmy Hamilton (Szwajcaria), umożliwiającą wprowadzenie impulsu substratu za pomocą strzykawki do strumienia gazu nośnego. Reaktor był łączony z resztą układu przy użyciu złączy Swagelok (uszczelki teflonowe, firma Crawford Fitting Co., Ohio, USA). Zmianę rodzaju gazu przepływającego przez reaktor umożliwiał zainstalowany na liniach gazowych zawór czterodrożny firmy Valco (Szwajcaria). Reaktor umieszczony był w piecu, a pomiaru temperatury dokonywano przy użyciu termopary

J (żelazo-konstantan) przymocowanej do zewnętrznej ścianki reaktora na wysokości środka złoża katalizatora.



Rys. 9. Schemat aparatury do pomiaru kinetyki konwersji n-heksanu i metylocyklopentanu w reżimie impulsowym.

4.3.2.2. Opis badania konwersji n-heksanu i metylocyklopentanu

Odważoną ilość katalizatora (0.025 g) umieszczano w reaktorze pomiędzy warstwami waty kwarcowej i kulek kwarcowych. Katalizatory poddawano następującej obróbce: kalcynacji w powietrzu w 300°C przez 30 minut, schłodzeniu w strumieniu helu (30 cm^3/min) od 300°C do temperatury pokojowej, redukcji w wodorze (przepływ 30 cm^3/min) od temperatury pokojowej do 380°C z przyrostem temperatury 8°/min, kontynuowaniu redukcji w wodorze w 380°C przez 15 godzin, po której przepłukiwano złoże katalizatora helem w 500°C przez 1 godzinę. Po zakończeniu

traktowania katalizator był schładzany w strumieniu helu do najniższej temperatury reakcji (zazwyczaj 260°C). Następnie zmieniano położenie czterodrożnego zaworu firmy Valco (Szwajcaria) tak, że przez złoże katalizatora płynął wodór. Pierwszy impuls wprowadzano na katalizator po 45 minutach od zmiany gazu (przez ten czas stabilizował się chromatograf). W danej temperaturze wprowadzano trzy impulsy reagenta (o objętości 1 μl każdy, co odpowiada $6.0*10^{18}$ cząsteczek n-heksanu lub $5.3*10^{18}$ cząsteczek metylocyklopentanu) do strumienia wodoru (30 cm^3/min), po czym podnoszono temperaturę reakcji o ok. 20°C. Reakcję kończono zazwyczaj w temperaturze 320°C. Nie prowadzono regeneracji katalizatora między poszczególnymi temperaturami. Analizę produktów prowadzono na chromatografie gazowym Packard 427, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny, na kolumnie długości 3.2 m (o średnicy ¼ cala), wypełnionej skwalanem (18 %) na Chromosorbie P (45/60 mesh). Warunki analizy były następujące: temperatura kolumny = 80°C, temperatura detektora = 130°C, a komory wstrzykowej = 100°C. Czas analizy wynosił 20 minut w przypadku reakcji n-heksanu i 25 minut w przypadku reakcji metylocyklopentanu. Gazy stosowane w doświadczeniach były oczyszczane za pomocą zamontowanych na liniach gazowych płuczek z Oxisorbem (Messer Griesheim, RFN). Integrowanie pików przeprowadzano metodą ręcznego planimetrowania.

Aktywność katalityczna (TOF) była obliczana ze stopnia konwersji przy założeniu prawie kwadratowego kształtu impulsów n-heksanu (metylocyklopentanu) i czasie kontaktu równym 1 sekundzie. Selektywność była liczona jako stosunek % molowego danego produktu do sumy % molowych wszystkich produktów.

4.3.3. Katalityczna konwersja n-heksanu na katalizatorach 2 % wag. Pd-Cu/SiO_2 i 2 % wag. Pd-Au/SiO_2

4.3.3.1. Opis aparatury do badania konwersji n-heksanu w reżimie przepływowym

Reakcję konwersji n-heksanu na katalizatorach 2 % wag. Pd-Cu/SiO_2 i 2 % wag. Pd-Au/SiO_2 przeprowadzono w układzie

przepływowym, którego schemat stanowi integralną część aparatury kinetycznej przedstawionej wcześniej (Rys. 8). Zasadniczą część układu stanowił reaktor ze spiekiem (omówiony w punkcie 4.3.1.1.) Wylot gazów poreakcyjnych był połączony z kominem albo, w czasie pomiaru, z pętlicowym zaworem typu Valco umożliwiającym wprowadzanie próbki na kolumnę chromatograficzną. Operowanie zaworem odbywało się za pomocą siłownika pneumatycznego, sterowanego solenoidem przez naciśnięcie klawisza START integratora. Zaprogramowanie czasu przepłukania pętlicy (0.5 min) oraz sposobu integrowania było również możliwe dzięki skorzystaniu z odpowiednich opcji chromatografu. Analizę prowadzono na kolumnie skwalanowej (zastosowanej wcześniej w pomiarach konwersji neopentanu) w temperaturze 70°C, wykorzystując detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID). Analiza produktów trwała 25 minut.

Istotną częścią aparatury przepływowej był saturator z n-heksanem. Była to tzw. "bełkotka" ze spiekiem szklanym, utrzymywana w temperaturze 0°C (mieszanina wody z lodem). Gaz nośny - wodór, o szybkości przepływu 8 ml/min (masowy regulator przepływu typu Bronkhorst HI-TEC, Holandia) barbotował przez słup n-heksanu. Dzięki temu ciśnienie parcjalne n-heksanu w wodorze wynosiło 45 Torr, a stosunek H_2/n-heksan był ~16:1. Reaktor umieszczony był w piecu, a pomiaru temperatury dokonywano za pomocą termopary typu K wprowadzonej przez odpowiedni płaszcz w środek złoża katalizatora.

4.3.3.2. Opis badania konwersji n-heksanu w reżimie przepływowym

Po serii doświadczeń wstępnych zdecydowano, że dla zminimalizowania efektu samozatruwania katalizatora pomiary konwersji n-heksanu winny dotyczyć warunków bardzo niskiego stopnia przereagowania. Aby zapewnić dość zbliżone stopnie przereagowania dla różnych próbek, należało pracować z różnymi odważkami katalizatorów (ze względu na duże różnice w aktywności). Dlatego ilość katalizatora należało zmieniać od ok. 15 mg (próbki najaktywniejsze, bogate w pallad) do ok. 1.5 g,

a nawet 2 g (próbki bogate w miedź lub złoto). Odważoną ilość katalizatora umieszczano na spieku reaktora i poddawano obróbce identycznej jak w przypadku badania konwersji neopentanu (część 4.3.1.2.). Jej końcowym etapem była redukcja w 380°C w wodorze przez 15 godzin oraz wypłukanie wodoru helem przez 1 godzinę w temperaturze 500°C.

Po zakończeniu traktowania katalizator był schładzany w helu do temperatury reakcji (ok. 250÷260°C). W tym czasie przygotowywano strumień mieszaniny reakcyjnej (n-heksan + wodór), który w początkowym etapie omijał reaktor. Okres ten służył ustabilizowaniu się przepływu, ponadto dokonywano analizy chromatograficznej mieszaniny reakcyjnej (sprawdzając czystość substratu). Po ok. 30 minutach wprowadzano strumień reakcyjny na złoże katalizatora i periodycznie wykonywano analizy składu gazów poreakcyjnych (co ok. 25÷30 minut). W trakcie eksperymentu zmieniano temperaturę złoża katalizatora, od temperatury najniższej tj. ok. 250°C do ok. 290°C z krokiem 10÷15°C. Po uzyskaniu konwersji zbliżonej do 1% obniżano temperaturę reaktora etapami co ok. 15°C i analizowano skład mieszaniny poreakcyjnej.

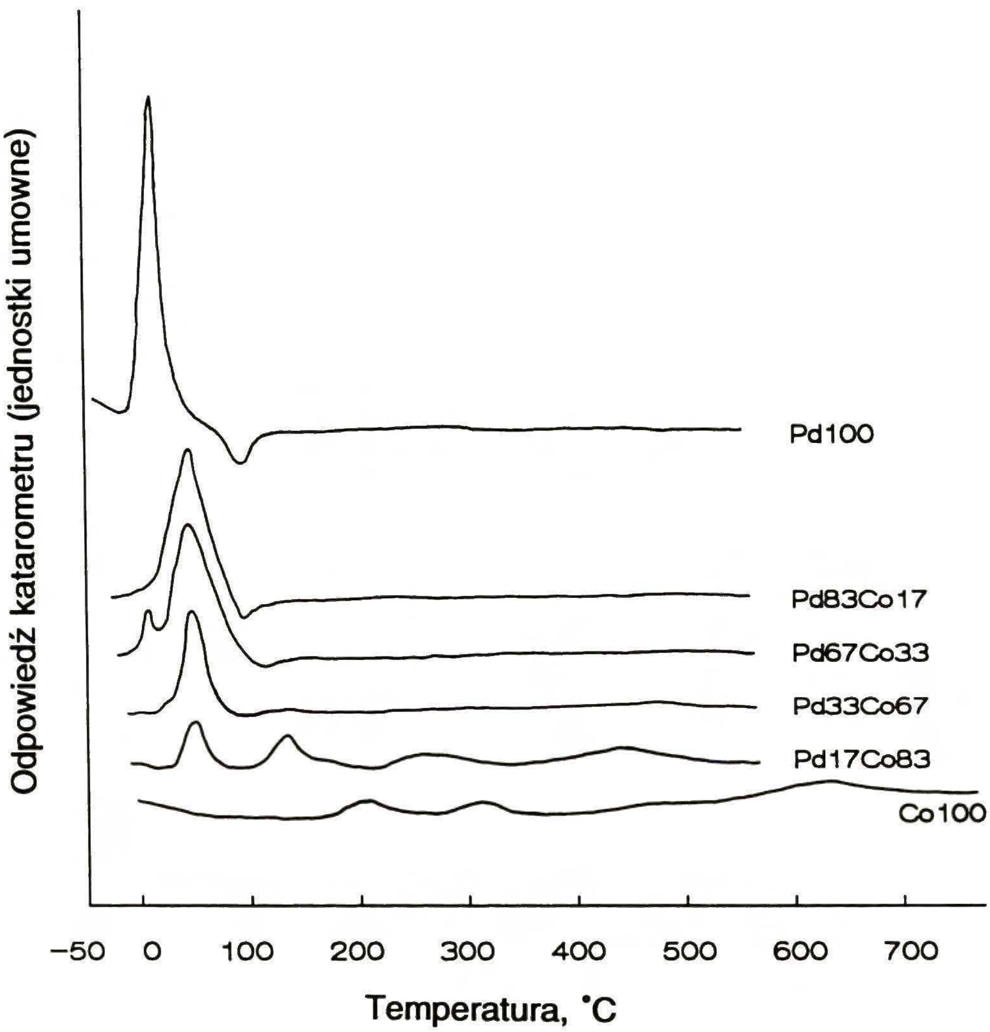
5. WYNIKI BADAŃ KATALIZATORÓW BIMETALICZNYCH NA BAZIE PALLADU

5.1. Katalizatory Pd-Co/SiO_2

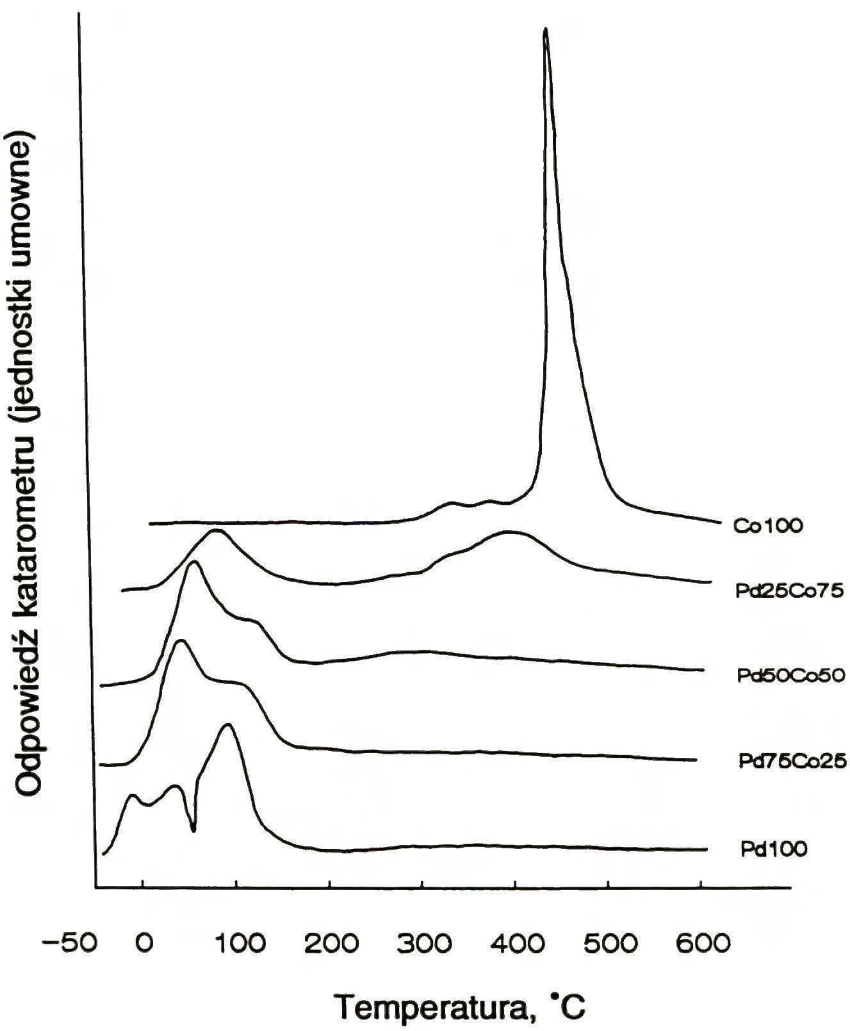
5.1.1. Temperaturowo-programowana redukcja (TPR)

Na Rys. 10 i 11 przedstawione zostały widma TPR, odpowiednio katalizatorów serii 1 % i 10 % wag. Pd-Co/SiO_2.

Z analizy widm wynika, że katalizator 1 % wag. Co/SiO_2 jest bardzo trudno redukowalny. Do temperatury 500°C jedynie 6 % kobaltu ulega redukcji. Powyżej 500°C zaczyna pojawiać się rozmyty pik TPR, kształt którego dowodzi, że redukcja nie jest całkowicie zakończona nawet w 800°C. Widmo TPR katalizatora 1 % wag. Pd/SiO_2 pokazuje istnienie jednego piku w temperaturze ok. 0°C, odpowiadającego całkowitemu zredukowaniu palladu. Ogon tego



Rys. 10. Widma TPR katalizatorów 1 % wag. Pd-Co/SiO_2. Oznaczenie składu katalizatorów w tekście.



Rys. 11. Widma TPR katalizatorów 10 % wag. Pd-Co/SiO_2. Oznaczenie składu katalizatorów w tekście.

piku jest zdeformowany przez pojawienie się piku negatywnego, świadczącego o wydzielaniu się wodoru wskutek rozkładu fazy β-PdH. Rys. 10 pokazuje, że profile TPR dla wszystkich 1 %-owych układów bimetalicznych, z wyjątkiem Pd17Co83/SiO2, składają się z pojedynczych pików. Ich maksima przesunięte są o ok. 40°C (w stosunku do piku Pd/SiO_2) w kierunku wyższych temperatur. Ten fakt może wskazywać na pewien wpływ kobaltu na redukowalność fazy palladowej. Z drugiej strony obecność piku negatywnego, przypisanego wydzielaniu się wodoru wskutek rozkładu β-wodorku palladu sugeruje rzecz przeciwną, mianowicie brak wzajemnego oddziaływania obu metali na siebie. Z danych literaturowych [92,93] wynika, że rozpuszczalność wodoru w stopach Pd-Co o zawartości kobaltu ≥10 % atomowych jest niewielka, a zatem w przypadku dobrze wymieszanych stopów Pd-Co nie powinno oczekiwać się powstawania fazy β-wodorku w strumieniu mieszaniny redukującej, zawierającej 6 % H_2 w argonie. Dlatego też istotnym wynikiem okazało się pojawienie negatywnego piku w widmach TPR katalizatorów Pd67Co33/SiO_2 i Pd33Co67/SiO_2, wskazujące na rozkład wodorku palladu lub wodorku fazy bardzo bogatej w Pd. W dodatku wyniki integrowania pików TPR mogą wskazywać, że tylko pallad ulega redukcji. Powyższe fakty sugerują zatem niski stopień wymieszania obu metali w stanie prekursorowym. Przyjmując, że błąd integracji wynosi ±5 %, nie można wykluczyć redukcji niewielkich ilości kobaltu, zwłaszcza w sytuacji przesunięcia ze wzrostem zawartości kobaltu w układzie maksimum piku w kierunku wyższych temperatur. Wyjątkiem, wzmiankowanym powyżej, jest układ Pd17Co83/SiO_2, dla którego w widmie TPR obecne są cztery piki w przedziale temperatur pomiędzy 0 a 500°C. Pik ok. 45°C pochodzi prawdopodobnie od redukcji prawie czystego palladu; inne są związane z redukcją układów mieszanych Pd-Co.

Wyniki TPR dla katalizatorów 10 % wag. Pd-Co/SiO_2 (Rys. 11) pokazują, że Pd/SiO_2 i stopy Pd-Co/SiO_2 są zredukowane poniżej 380°C, natomiast 10 % Co/SiO_2 wykazuje maksimum konsumpcji wodoru w temperaturze ok. 450°C. Szczególny kształt profilu TPR dla układu Pd100/SiO_2 wskazuje na redukcję trzech form palladu oraz rozkład fazy β-PdH. Natomiast w przypadku stopów nie obserwowano piku, który świadczyłby o rozkładzie β-PdH. Ponadto piki TPR

katalizatorów stopowych 10 % wag. Pd-Co/SiO_2 były przesunięte w kierunku wyższych temperatur w porównaniu do położenia analogicznych pików układów Pd-Co/SiO_2 o małej zawartości metalu (1 % wag.). Próbka stopu o najwyższej zawartości kobaltu (10 % wag. Pd25Co75/SiO_2) dawała tylko jeden pik wysokotemperaturowy, w przeciwieństwie do dwóch pików wysokotemperaturowych w przypadku 1 % wag. Pd17Co83/SiO_2.

Różnicowe widma TPR dla wszystkich próbek o zawartości 10% metalu rejestrowane po redukcji w wodorze w 380°C (przez 2 lub 15 godzin) nie wykazywały pików świadczących o doredukowywaniu katalizatorów. Fakt ten oznacza, że długotrwałe traktowanie w wodorze w 380°C prowadzi do całkowitej redukcji próbek.

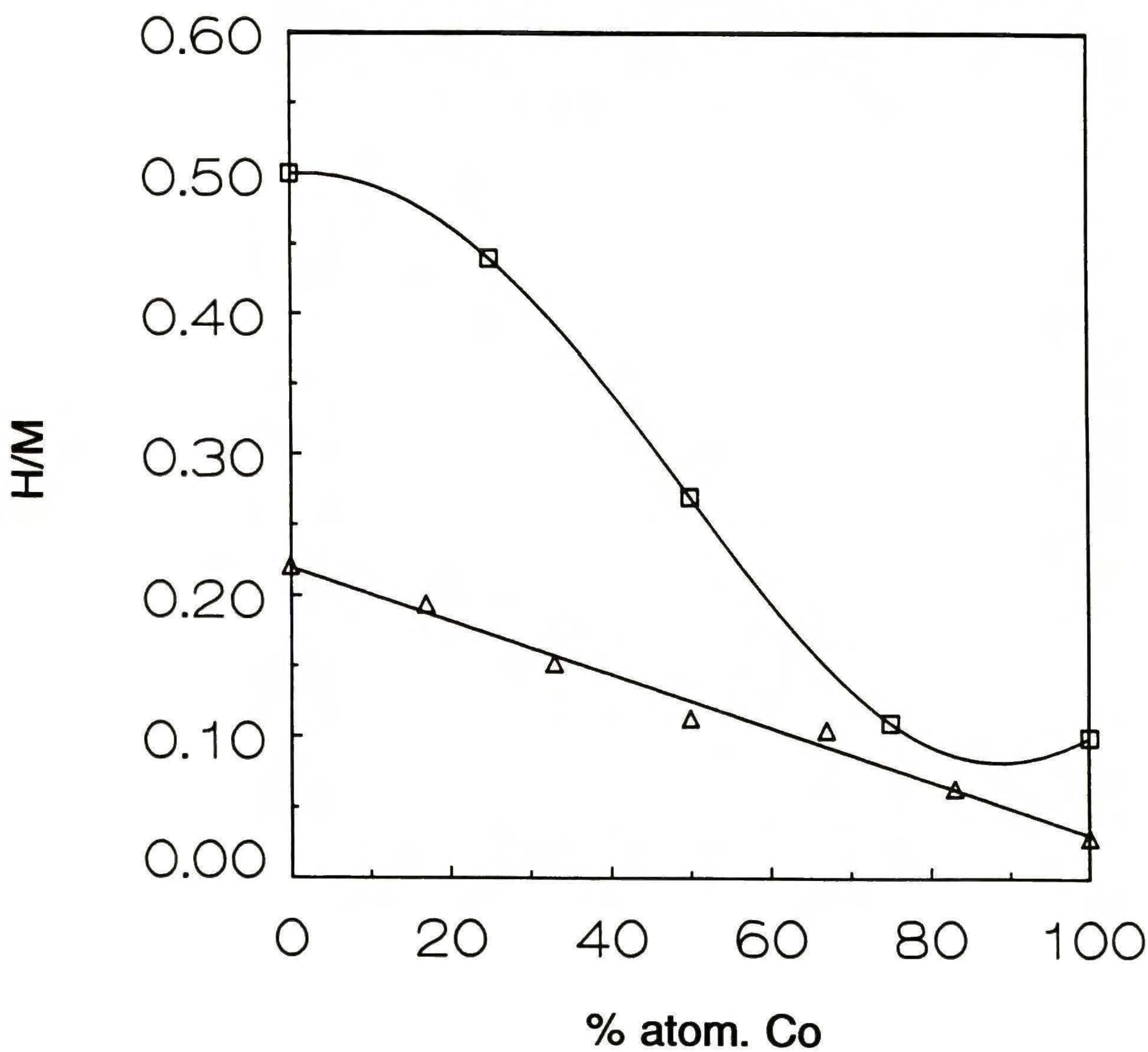
5.1.2. Dyfrakcja promieni X

W ostatniej kolumnie Tabeli 4 (str. 70) przedstawione są wyniki analizy fazowej metodą dyfrakcji promieni X. Skład stopów Pd-Co był obliczany na podstawie położenia kątowego refleksu (111) fazy *fcc* Pd-Co.

5.1.3. Chemisorpcja wodoru i tlenku węgla

W Tabeli 4 przedstawione zostały dane dotyczące chemisorpcji na katalizatorach 1 % i 10 % wag. Pd-Co/SiO_2. Dyspersje metalu H/M obliczane przy założeniu, że stechiometria adsorpcji jest 1:1, są także przeliczone na wielkość cząstek metalu. Wartości te można porównać z wielkościami cząstek otrzymanymi na podstawie analizy poszerzenia rentgenowskich linii dyfrakcyjnych. Dość dobra zgodność występuje jedynie w przypadku katalizatorów monometalicznych, 10 % wag. Pd/SiO_2 i 10 % wag. Co/SiO_2. Rys. 12 przedstawia zależność między wielkością dyspersji H/M a zawartością kobaltu (wyrażoną w % atomowych) w katalizatorach serii 1 i 10 % wag. Pd-Co/SiO_2. W przypadku układów o niskiej zawartości metalu jest to zależność liniowa (z dobrym dopasowaniem wyrażonym za pomocą kwadratu współczynnika korelacji R^2 = 0.987). Jest to jeszcze jedna przesłanka do wnioskowania o

raczej słabym oddziaływaniu między oboma metalami. Zgodnie z tym, dla serii 1 % wag. Pd-Co/SiO_2 wielkość cząstki palladu obliczano przy założeniu, że wielkość chemisorpcji jest sumą udziałów chemisorpcyjnych pochodzących od obu składników fazy metalicznej katalizatorów (zob. Tabela 4). W przypadku układów 10 % wag. Pd-Co/SiO_2, aproksymacja wyników linią prostą daje znacznie gorszy wynik (R^2 = 0.943), dlatego odpowiednie punkty na Rys. 12 połączono dopasowując bardziej skomplikowaną krzywą reprezentującą wielomian 3-ego stopnia.



Rys. 12. Wyniki chemisorpcji wodoru H/M (gdzie M = Pd+Co) dla próbek 1 % wag. Pd-Co/SiO_2 (△) i 10 % wag. Pd-Co/SiO_2 (□).

Tabela 4

Wyniki badań dyfrakcyjnych (XRD) i chemisorpcyjnych na katalizatorach 1 % i 10 % wag. Pd-Co/SiO_2.

skład nominalny		dyspersja metalu		wielkość cząstek	analiza XRD	
% at.Pd	% at. Co	D_H	D_{CO}	metalu[b] [nm](z D_H)	skład fazowy [nm]	wielkość krystalitów
1 % wag.Pd-Co/SiO_2						
100	-	0.22_1	-[a]	5.1	fcc, 100%Pd	6.8 (111) 6.0 (200)
83	17	0.19_4	-[a]	4.9[c]	[d]	-
67	33	0.15_2	-[a]	5.3[c]	[d]	-
50	50	0.11_3	-[a]	5.7[c]	[d]	-
33	67	0.10_5	-[a]	4.3[c]	[d]	-
17	83	0.06_4	-[a]	4.8[c]	[d]	-
-	100	0.02_9	-[a]	-	nie badano	-
10% wag. PdCo/SiO_2						
100	-	0.50	0.44	2.2	fcc, 100%Pd	2.2
75	25	0.44	0.44	2.3	fcc, 31%Co	< 2
50	50	0.27	0.30	3.7	fcc, 62%Co	< 2
25	75	0.11	0.20	8.0	hcp(Co) + nieco fcc (PdCo)	4.0
-	100	0.10	0.07	9.0	hcp (Co) + fcc(Co)	8.1

[a] Nie badano.

[b] Wielkość cząstek metalu z chemisorpcji wodoru (H/M, gdzie M=Pd+Co), zakładając kulisty kształt cząstek, dla Pd: d_{Pd} = 1.12/(H/Pd), zgodnie z S. Ichikawa, H. Poppa, and M. Boudart, *J. Catal.* **91**, 1 (1985); dla Co: d_{Co} = 0.9/(H/Co). Dla uwzględnienia pewnego udziału fazy hcp Co, współczynnik 0.9 w powyższym wzorze jest nieco niższy od wartości użytej przez innych dla Co(fcc) na nośniku [0.96 dla fcc; R.C. Reuel and C.H. Bartholomew, *J. Catal.* **85**, 63 (1984)]. W przypadku układów 10 % wag. Pd-Co/SiO_2, wartość odpowiednich współczynników została obliczona z udziałów atomowych.

[c] Wielkość cząstek palladu w katalizatorach 1 % wag. Pd-Co/SiO_2:

$$d_{Pd}(nm) = \frac{1.12 * x_{Pd}}{[H/(Pd+Co) - x_{Co} * (H/Co)]}$$

gdzie H/Co = 0.02_9, tak jak dla 100 % at. Co/SiO_2.

[d] Obserwowano wyłącznie (lub prawie wyłącznie) refleksy (111) Pd. Intensywność piku (111) Pd rosła monotonicznie z zawartością Pd. Asymetryczny kształt tego piku sugeruje pewną obecność fazy Pd-Co.
Obecność fazy hcp Co jest raczej spekulatywna.

5.1.4. Spektroskopia elektronowa XPS

W Tabeli 5 przedstawiono stosunki atomowe Pd/Co otrzymane z badań XPS dla katalizatorów stopowych 10% wag. Pd-Co/SiO_2, poddanych redukcji w wodorze w temperaturze 380°C przez 2 godziny. Są one wyższe od wartości Pd/Co dla fazy objętościowej.

Tabela 5

Porównanie stosunku Pd/Co na powierzchni katalizatorów 10 % wag. Pd-Co/SiO_2 (z badań XPS) z nominalnym (objętościowym) stosunkiem Pd/Co.

Skład nominalny		$(Pd/Co)_{obj}$[a]	$(Pd/Co)_{powierz}$[b]
% at. Pd	% at. Co		
75	25	3.00	5.55
50	50	1.00	1.92
25	75	0.33	0.79

[a] Obliczony ze składu nominalnego.

[b] Obliczony z integralnych linii Pd 3*d* and Co 2$p_{3/2}$ korzystając ze współczynników czułości podanych w pracy: C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, L.H. Gale, *Surf. Interface Anal.* **3**, 211 (1981).

5.1.5. Konwersja neopentanu

Reakcja neopentanu z wodorem na katalizatorach Pd-Co/SiO_2 była badana w zakresie temperatur 230÷280°C. Aktywność katalityczna wyrażona jako TOF (def. na str. 60) oraz początkowy rozkład produktów (odpowiadający selektywnościom) są przedstawione w Tabeli 6 (dla serii 1 % wag. Pd-Co/SiO_2) i w Tabeli 7 (dla serii 10 % wag. Pd-Co/SiO_2).

Tabela 6

Konwersja neopentanu na katalizatorach 1 % wag. Pd-Co/SiO_2: aktywność katalityczna (TOF) i początkowy rozkład produktów

Katalizator % at Pd	% at Co	Temper. reakcji °C	Początkowy rozkład produktów, %[a] Me	Et	Pr	iB	iP + nP	TOF 1/s
100	-	241	11.4	0.4	1.2	35.8	51.1	$9.68*10^{-6}$
		251	13.0	0.2	1.0	44.9	40.9	$2.71*10^{-5}$
		263	16.1	0.1	1.4	51.5	30.8	$8.94*10^{-5}$
83	17	243	12.2	1.1	1.7	32.1	52.9	$5.15*10^{-6}$
		253	11.1	0.2	0.8	37.0	51.0	$1.30*10^{-5}$
		264	11.7	0.1	0.6	41.1	46.5	$4.21*10^{-5}$
67	33	242	16.5	2.7	4.5	27.8	48.5	$1.91*10^{-6}$
		254	14.4	0.4	1.5	29.8	53.9	$4.47*10^{-6}$
		264	12.4	0.7	1.0	37.0	49.0	$1.03*10^{-5}$
50	50	241	12.9	4.2	3.1	23.9	55.9	$2.18*10^{-6}$
		252	21.6	2.4	5.7	29.3	41.1	$2.33*10^{-6}$
		265	21.7	1.8	3.0	32.8	40.7	$5.10*10^{-6}$
33	67	241	23.4	4.5	7.2	41.1	23.7	$2.04*10^{-6}$
		253	30.3	2.6	5.1	42.3	19.8	$3.15*10^{-6}$
		267	41.1	3.7	5.6	34.6	15.0	$7.50*10^{-6}$
17	83	241	37.1	6.3	6.6	50.1	-	$5.91*10^{-6}$
		251	43.7	4.2	7.0	40.6	4.5	$1.19*10^{-5}$
		261	53.2	4.4	7.7	32.0	2.6	$2.18*10^{-5}$
-	100	240	72.1	10.5	10.2	7.2	-	$3.33*10^{-5}$
		251	82.3	6.1	5.7	6.0	-	$3.25*10^{-5}$
		262	89.5	4.1	2.8	3.6	-	$6.01*10^{-5}$

[a] Me = metan, Et = etan, Pr = propan, iB = izobutan, iP = izopentan and nP = n-pentan.

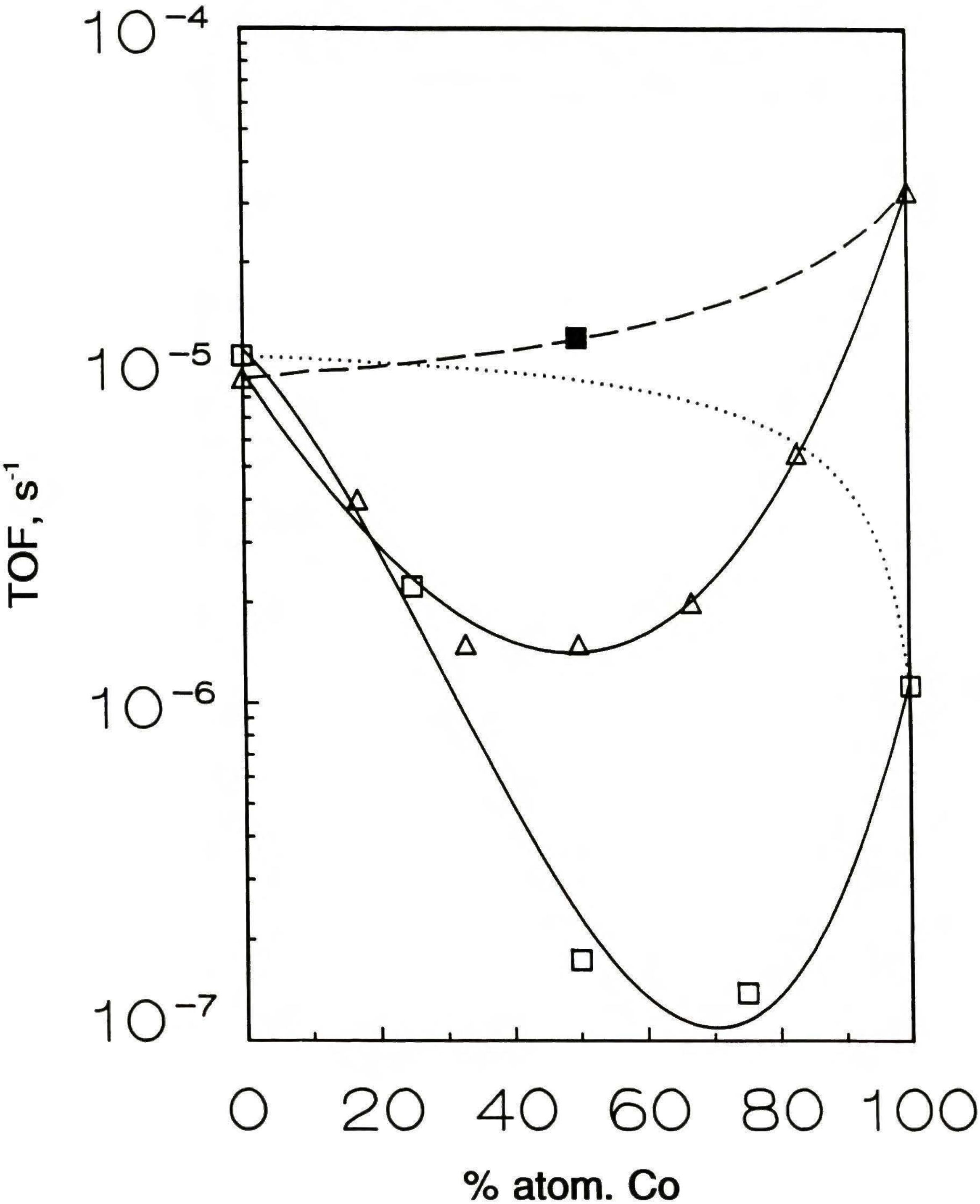
Tabela 7

Konwersja neopentanu na katalizatorach 10 % wag. Pd-Co/SiO_2: aktywność katalityczna (TOF) i początkowy rozkład produktów

Katalizator % at Pd	Katalizator % at Co	Temper. reakcji °C	Początkowy rozkład produktów, %[a] Me	Et	Pr	iB	iP + nP	TOF 1/s
100	-	240	10.7	0.1	0.3	32.8	56.9	$1.06*10^{-5}$
		251	12.7	0.2	0.8	40.8	45.5	$3.23*10^{-5}$
		263	17.6	0.4	2.5	48.1	31.4	$9.63*10^{-5}$
75	25	239	6.2	-	0.5	19.3	73.9	$2.22*10^{-6}$
		251	8.4	0.2	0.5	26.6	64.3	$7.27*10^{-5}$
		263	13.2	0.3	1.2	37.5	47.8	$2.43*10^{-5}$
50	50	242	10.8	2.6	6.0	14.9	65.7	$1.74*10^{-7}$
		252	10.3	1.0	0.3	24.0	64.4	$3.55*10^{-7}$
		265	8.3	0.6	1.2	21.2	68.7	$1.05*10^{-6}$
25	75	242	8.6	7.1	10.1	14.1	60.1	$1.39*10^{-7}$
		251	12.0	1.6	3.2	18.6	64.5	$2.71*10^{-7}$
		263	11.6	4.0	2.5	19.1	62.8	$7.77*10^{-7}$
-	100	240	88.3	4.9	2.3	4.5	-	$1.13*10^{-6}$
		257	89.8	4.5	3.1	2.6	-	$2.90*10^{-6}$
		271	96.0	2.1	0.8	1.1	-	$6.10*10^{-6}$

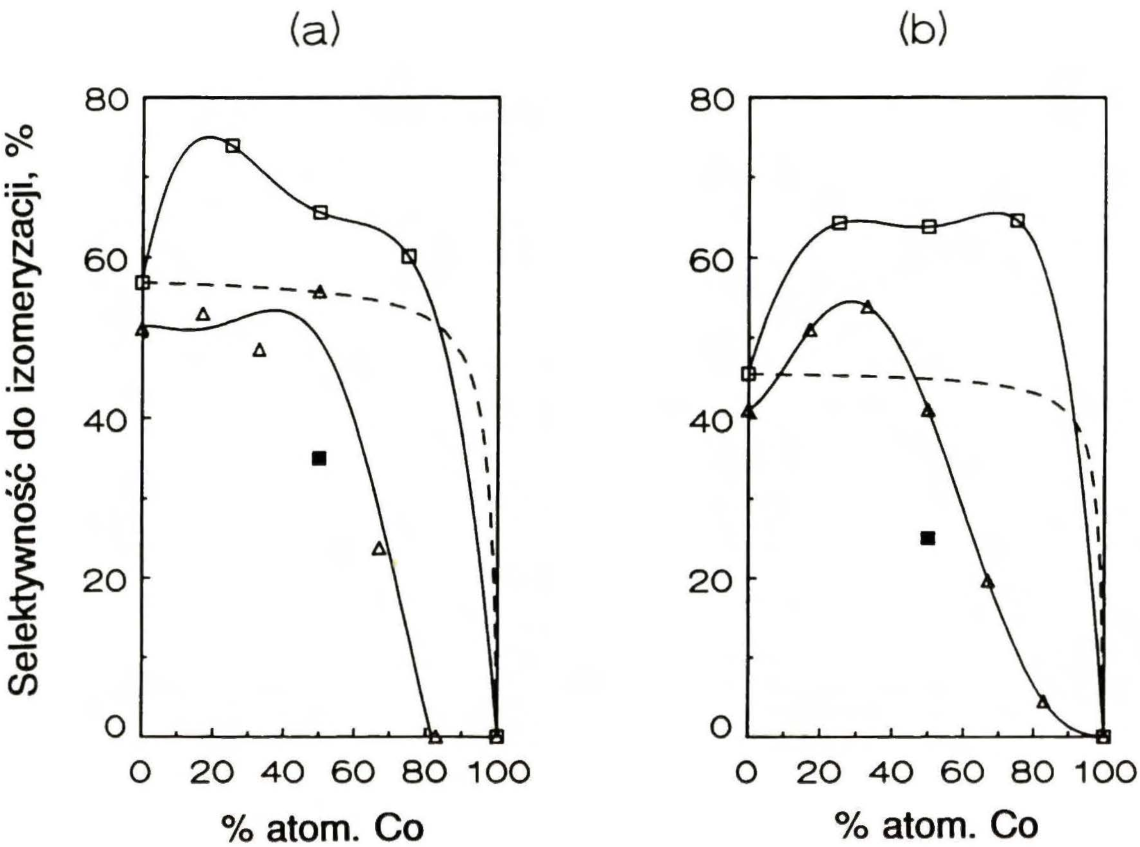
[a] Jak w poprzedniej tabeli.

Liczba centrów aktywnych w danej próbce wynika z badań chemisorpcji wodoru (dyspersji metalu, D_H, Tabela 4). Tabela 4 pokazuje, że oba monometaliczne układy kobaltowe wykazują aktywność tylko w reakcji hydrogenolizy (całkowity brak reakcji izomeryzacji). Na Rys. 13 pokazane są aktywności katalityczne obu serii katalizatorów w reakcji konwersji neopentanu, prowadzonej w temperaturze 240°C, jako funkcja nominalnego składu stopu Pd-Co. Na wykresie zaznaczono też punkt doświadczalny, otrzymany dla mieszaniny mechanicznej (1:1) 10 % wag. Pd/SiO_2 i 10 % wag. Co/SiO_2. Widać, że zmiany aktywności katalitycznej dla stopów Pd-Co przechodzą przez minimum. Podobny charakter zmian otrzymano dla reakcji prowadzonej w wyższych temperaturach. Dodatkowo na rysunku przedstawiono obliczone zależności aktywności katalitycznej dla mieszanin mechanicznych 1 i 10 % wag. Pd/SiO_2 z Co/SiO_2, zakładając addytywność aktywności.



ys. 13. Aktywność katalityczna (TOF) w reakcji konwersji neopentanu w 240°C w funkcji składu nominalnego stopów Pd-Co: 1 % wag. Pd-Co/SiO_2 (Δ), 10 % wag. Pd-Co/SiO_2 (□) oraz mieszaniny mechanicznej 10 % wag. Pd/SiO_2 + 10 % wag. Co/SiO_2 (stosunek 1:1), (■). Pokazana jest także hipotetyczna zależność TOF dla mieszanin mechanicznych 1 % wag. Pd-Co/SiO_2 + 1 % wag. Co/SiO_2 (---) i 10 % wag. Pd/SiO_2 + 10 % wag. Co/SiO_2 (···).

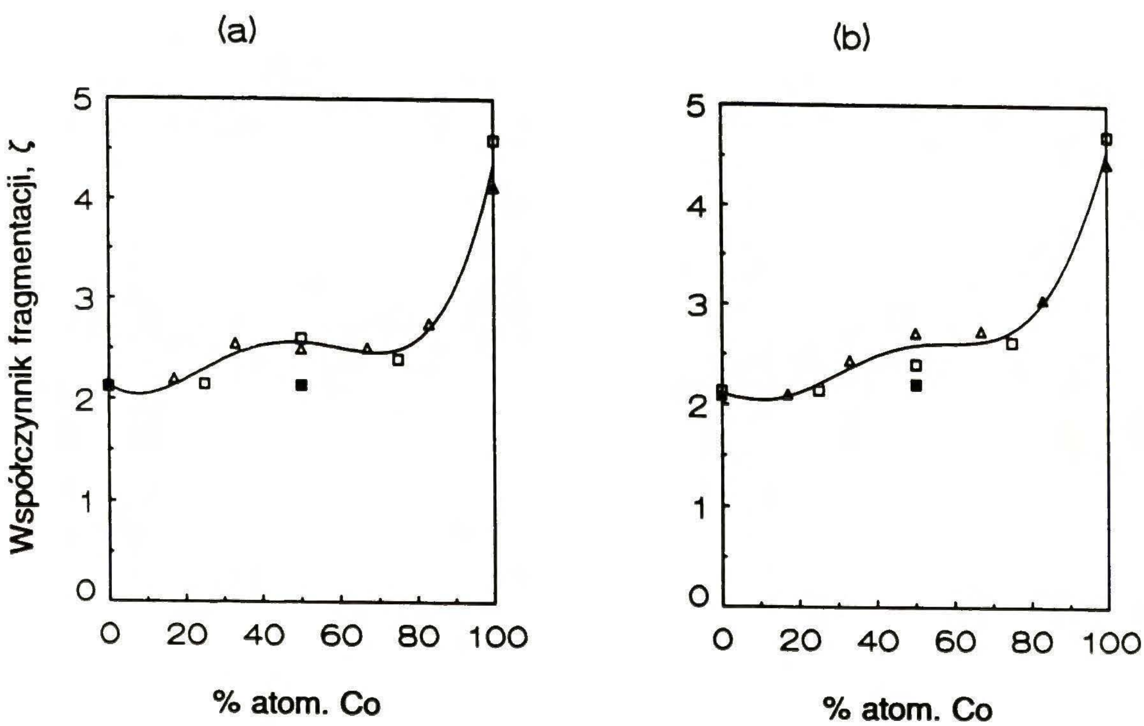
Selektywność konwersji neopentanu z wodorem w kierunku izomeryzacji dla obu serii katalizatorów została przedstawiona na Rys. 14.



Rys. 14. Selektywność do izomeryzacji neopentanu w funkcji składu nominalnego stopów Pd-Co: 1 % wag. Pd-Co/SiO_2 (Δ), 10 % wag. Pd-Co/SiO_2 (□) i mieszaniny mechanicznej 10 % wag. Pd/SiO_2 + 10 % wag. Co/SiO_2 (stosunek 1:1) (■), w 240°C (a) i 250°C (b). Linia przerywana przedstawia hipotetyczną krzywą dla mieszanin mechanicznych 10 % wag. Pd/SiO_2 + 10 % wag. Co/SiO_2.

Z Rys. 14 wynika, że w przypadku katalizatorów 10 % wag. Pd-Co/SiO_2, stopy Pd-Co wykazują znacznie wyższą selektywność niż Pd/SiO_2. Na rysunku zaznaczono punkt określający selektywność dla mieszaniny mechanicznej (1:1) 10 % wag. Pd/SiO_2 i 10 % wag. Co/SiO_2. Dodatkowo przedstawiono hipotetyczne krzywe selektywności dla mieszanin mechanicznych 10 % wag. Pd/SiO_2 i 10 % wag. Co/SiO_2, przy założeniu addytywności selektywności.

Na Rys. 15 pokazano zmiany współczynnika fragmentacji ζ w zależności od składu stopu Pd-Co.



Rys. 15. Współczynnik fragmentacji w hydrogenolizie neopentanu (ζ, definicja w tekście) w funkcji składu nominalnego stopów Pd-Co: 1 % wag. Pd-Co/SiO_2 (Δ), 10 % wag. Pd-Co/SiO_2 (□) i mieszaniny mechanicznej 10 % wag. Pd/SiO_2 + 10 % wag. Co/SiO_2 (stosunek 1:1) (■), w 240°C (a) i 250°C (b).

Współczynnik fragmentacji (ang. "fragmentation factor"), [94] charakteryzuje głębokość hydrogenolizy jako liczbę cząsteczek-fragmentów powstałych z jednej cząsteczki substratu i jest dany wzorem:

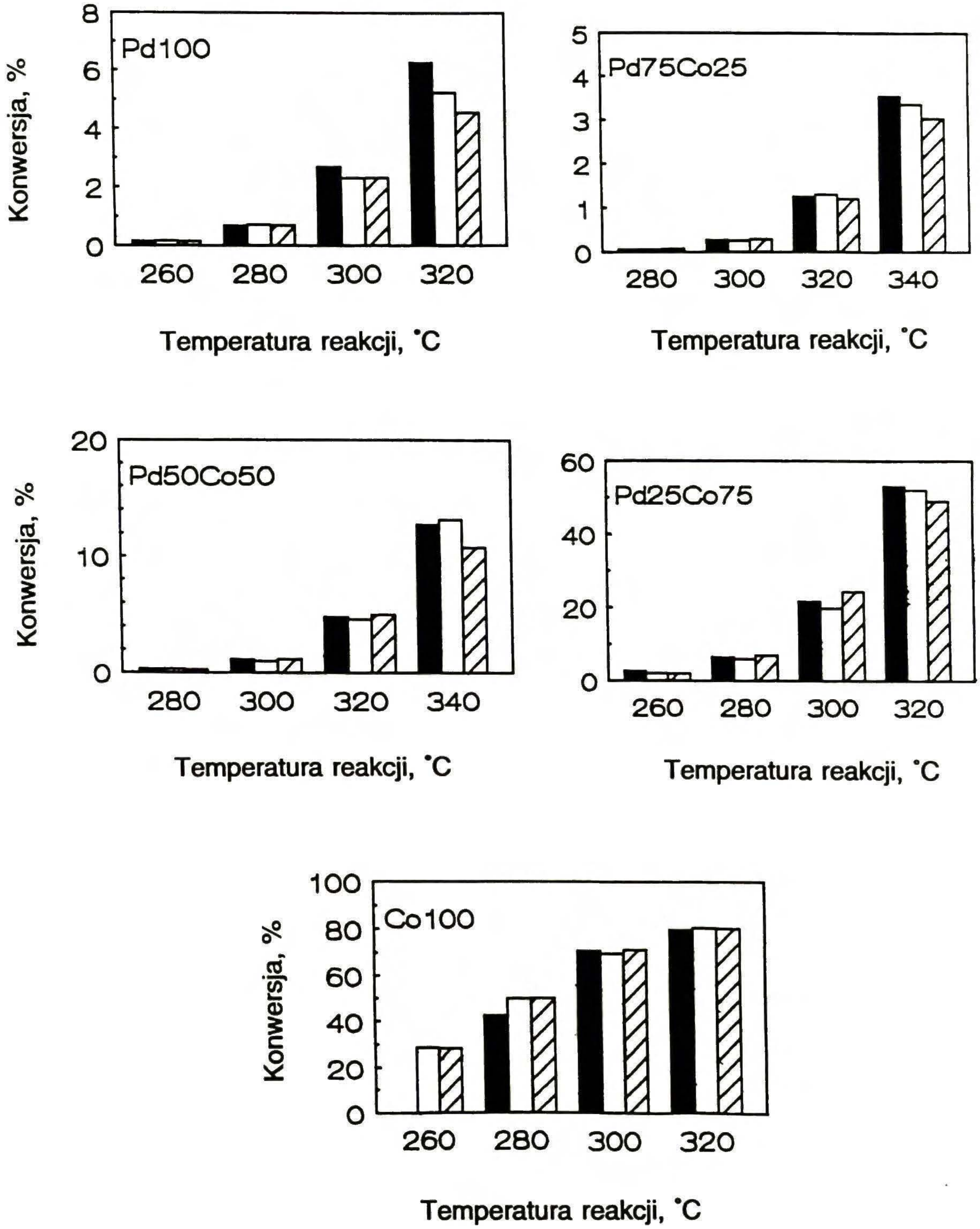
$$\zeta = \frac{\Sigma C_i}{\Sigma \frac{i}{n} C_i}$$

gdzie: n oznacza liczbę atomów węgla w cząsteczce substratu, i - liczby atomów węgla w cząsteczkach produktów, C - stężenia molowe.

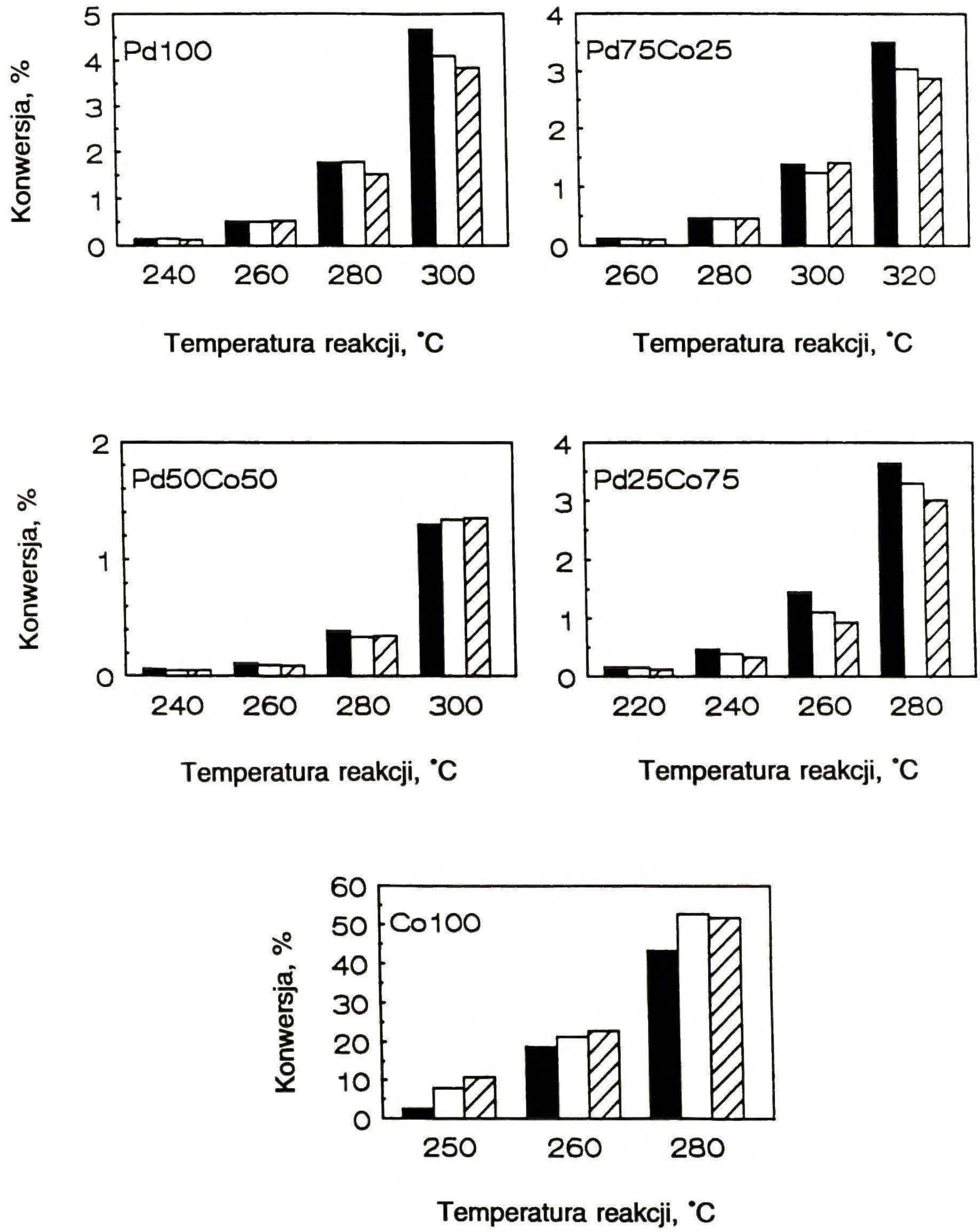
Z wykresu wynika, że przebieg tej zależności dla obu serii katalizatorów Pd-Co/SiO_2 jest wspólny. Punkt doświadczalny dla mieszaniny mechanicznej (1:1) 10 % wag. Pd/SiO_2 i 10 % wag. Co/SiO_2 leży nieznacznie niżej od tego przebiegu.

5.1.6. Konwersja n-heksanu i metylocyklopentanu

Reakcje alkanów o dłuższym łańcuchu węglowym mogą dostarczyć więcej informacji niż przemiany alkanów krótszych, ponieważ istnieje więcej możliwych dróg reakcji. Z tego powodu przeprowadzono badanie przemian n-heksanu i metylocyklopentanu, mając na celu uzyskanie pogłębionej charakterystyki stopów Pd-Co (w reakcji konwersji neopentanu z wodorem, dla składów stopu Pd-Co pomiędzy 25 i 75 % atomowych kobaltu, obserwowano raczej umiarkowane zmiany w aktywności katalitycznej i selektywności). Rys. 16 i 17 przedstawiają zmiany w konwersji n-heksanu i metylocyklopentanu w zależności od kolejności impulsu. Do prezentacji wyników kinetycznych wybrano rezultaty otrzymane w drugim impulsie, chcąc uniknąć nadmiaru danych, które mogłyby zaciemnić obraz. Aktywność katalityczna (TOF), początkowy rozkład produktów (=selektywność) oraz pozorna energia aktywacji są przedstawione w Tabeli 8 (dla reakcji n-heksanu) i Tabeli 9 (dla reakcji metylocyklopentanu). Dodatkowo na Rys. 18 przedstawiono aktywności katalityczne jako funkcję składu stopów Pd-Co dla reakcji n-heksanu prowadzonej w trzech temperaturach. Widać, że szybkość reakcji zmienia się ze składem stopu w dosyć szerokim zakresie, osiągając minimum dla stopów bogatszych w pallad.



Rys. 16. Stopień konwersji n-heksanu jako funkcja kolejności impulsu w różnych temperaturach dla katalizatorów 10 % wag. Pd-Co/SiO_2: pierwszy impuls (■), drugi impuls (□) i trzeci impuls (▨).



Rys. 17. Stopień konwersji metylocyklopentanu jako funkcja kolejności impulsu w różnych temperaturach dla katalizatorów 10 % wag. Pd-Co/SiO_2: pierwszy impuls (■), drugi impuls (□) i trzeci impuls (▨).

Tabela 8

Konwersja n-heksanu na katalizatorach 10 % wag. $Pd-Co/SiO_2$: aktywność katalityczna (TOF), selektywność oraz pozorna energia aktywacji.

Katalizator[a] (H/M[b])	Temper. reakcji °C	TOF 1/s	Selektywność, %[c] $<C_6$	iC_6	MCP	inne	E_A kcal/mol
Pd100	262	$1.35*10^{-3}$	64.6	14.0	21.4	-	37.6±3.6
	281	$6.07*10^{-3}$	56.2	20.8	23.0	-	
(0.50)	299	$1.93*10^{-2}$	51.8	28.4	19.8	-	
	321	$4.40*10^{-2}$	48.5	32.0	18.9	0.6	
Pd75Co25	280	$5.11*10^{-4}$	62.7	18.5	18.9	-	45.4±2.3
	300	$2.21*10^{-3}$	45.9	18.9	35.2	-	
(0.44)	321	$1.11*10^{-2}$	44.1	24.0	32.0	-	
	341	$2.86*10^{-2}$	45.9	25.6	26.6	1.9	
Pd50Co50	282	$3.04*10^{-3}$	98.8	1.2	-	-	43.9±2.4
	299	$9.62*10^{-3}$	97.6	1.7	0.7	-	
(0.27)	319	$4.51*10^{-2}$	96.1	2.0	1.9	-	
	341	$1.29*10^{-1}$	94.5	2.8	2.5	0.2	
Pd25Co75	260	$5.21*10^{-2}$	99.3	0.7	-	-	33.9±1.1
	279	$1.50*10^{-1}$	99.0	0.9	-	0.1	
(0.11)	299	$5.04*10^{-1}$	98.6	1.1	0.1	0.2	
	321	1.33	98.6	1.1	0.1	0.2	
Co100	262	$6.71*10^{-1}$	99.9_8	0.0_2	-	-	11.0±2.1
	279	1.17	99.9_8	0.0_2	-	-	
(0.10)	300	1.62	99.9_8	0.0_1	-	0.0_1	
	320	1.88	99.9_8	0.00_2	-	0.0_1	

[a] Skład nominalny w % at.: np. Pd75Co25 oznacza 75 % at. Pd i 25 % at. Co w fazie metalicznej.

[b] Dyspersja metalu, (D_H).

[c] Wyrażona jako % molowy produktów. $<C_6$ = hydrogenoliza do krótszych alkanów, iC_6 = izomery n-heksanu, MCP = metylocyklopentan, inne = benzen i wyżej wrzące węglowodory.

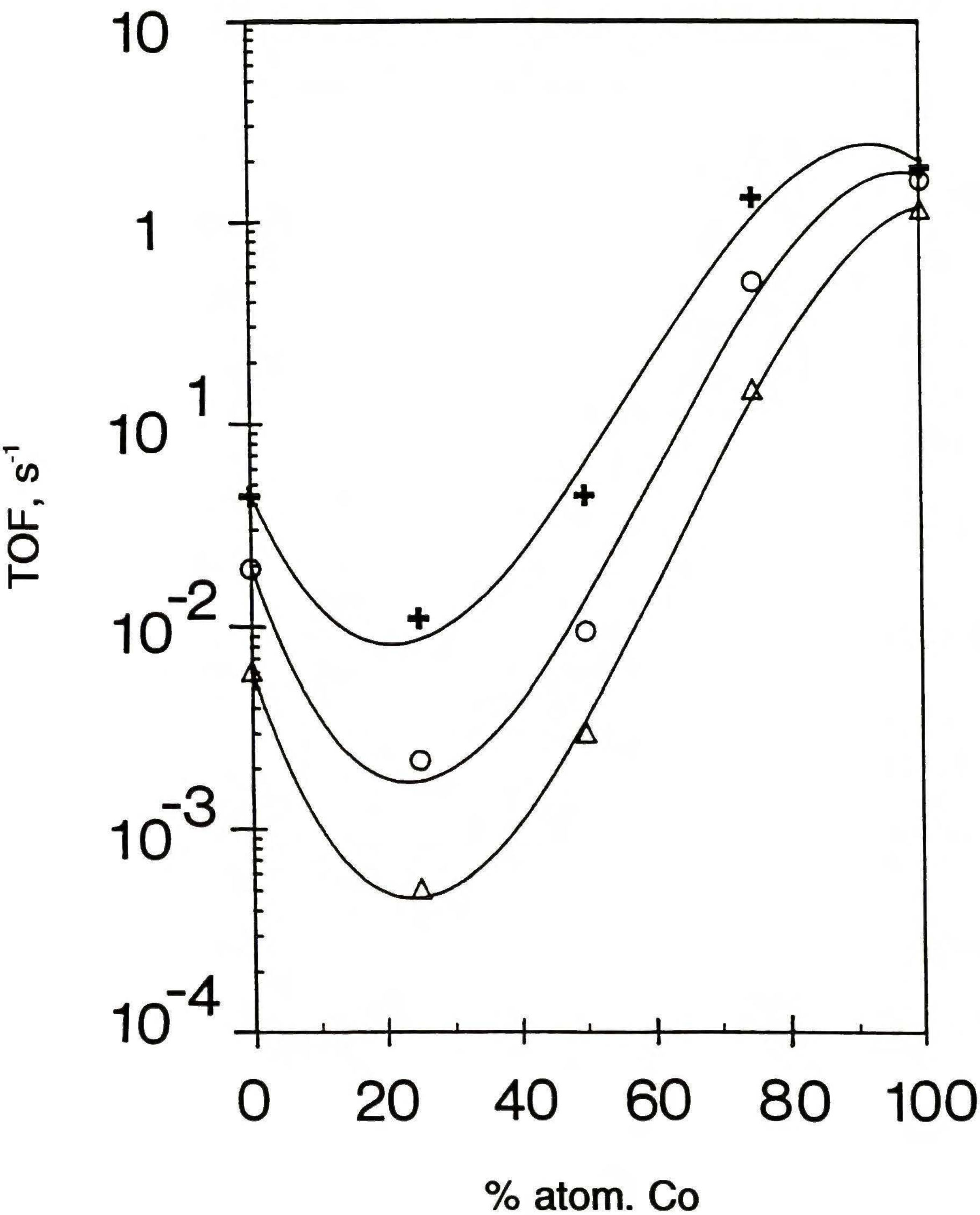
Tabela 9

Konwersja metylcyklopentanu na katalizatorach 10 % wag. Pd-Co/SiO_2: aktywność katalityczna (TOF), selektywność i pozorna energia aktywacji.

Katalizator[a] (H/M[b])	Temper. reakcji °C	TOF 1/s	Selektywność, %[c] <C_6	R.O.P.	B	inne	E_A kcal/mol
Pd100	261	$3.82*10^{-3}$	1.4	98.6	-	-	33.3±1.2
	281	$1.34*10^{-2}$	1.5	97.7	0.8	-	
(0.50)	300	$3.06*10^{-2}$	2.7	95.8	1.5	-	
Pd75Co25	280	$3.39*10^{-3}$	3.6	92.2	4.2	-	34.7±2.0
	299	$9.33*10^{-3}$	3.0	90.7	6.3	-	
(0.44)	320	$2.29*10^{-2}$	5.3	89.1	5.3	0.3	
Pd50Co50	280	$3.65*10^{-3}$	73.0	22.0	5.0	-	32.9±4.1
(0.27)	300	$1.44*10^{-2}$	75.1	18.4	5.0	1.5	
Pd25Co75	240	$8.82*10^{-3}$	74.5	25.5	-	-	27.2±1.7
	260	$2.51*10^{-2}$	76.4	23.0	-	0.7	
(0.11)	280	$7.46*10^{-2}$	79.1	19.6	0.5	0.8	
Co100	249	$1.63*10^{-1}$	98.0	1.9	-	0.1	33.1±6.4
	260	$4.40*10^{-1}$	98.8	1.1	-	0.1	
(0.10)	281	1.09	99.7	0.3	-	-	

[a], [b] Jak w poprzedniej tabeli.

[c] Wyrażona jako % molowy produktów. <C_6 = hydrogenoliza do krótszych alkanów, R.O.P. = produkty otwarcia pierścienia (ang. "ring opening products"), B = benzen, inne = wyżej (od benzenu) wrzące węglowodory.

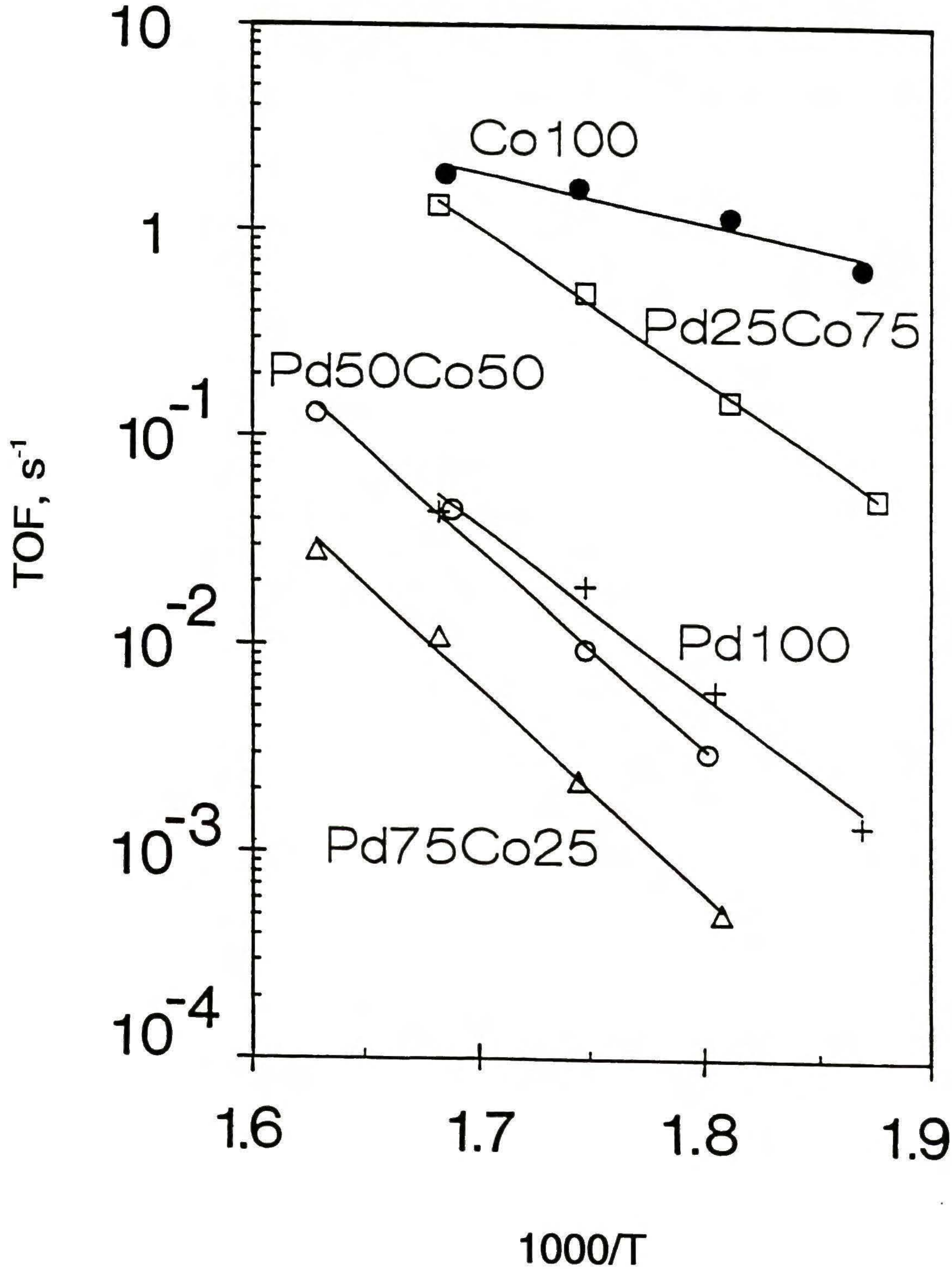


Rys. 18. Aktywność katalityczna (TOF) w funkcji składu nominalnego stopu Pd-Co dla reakcji n-heksanu w temperaturach 280°C (Δ), 300°C (○) i 320°C (+).

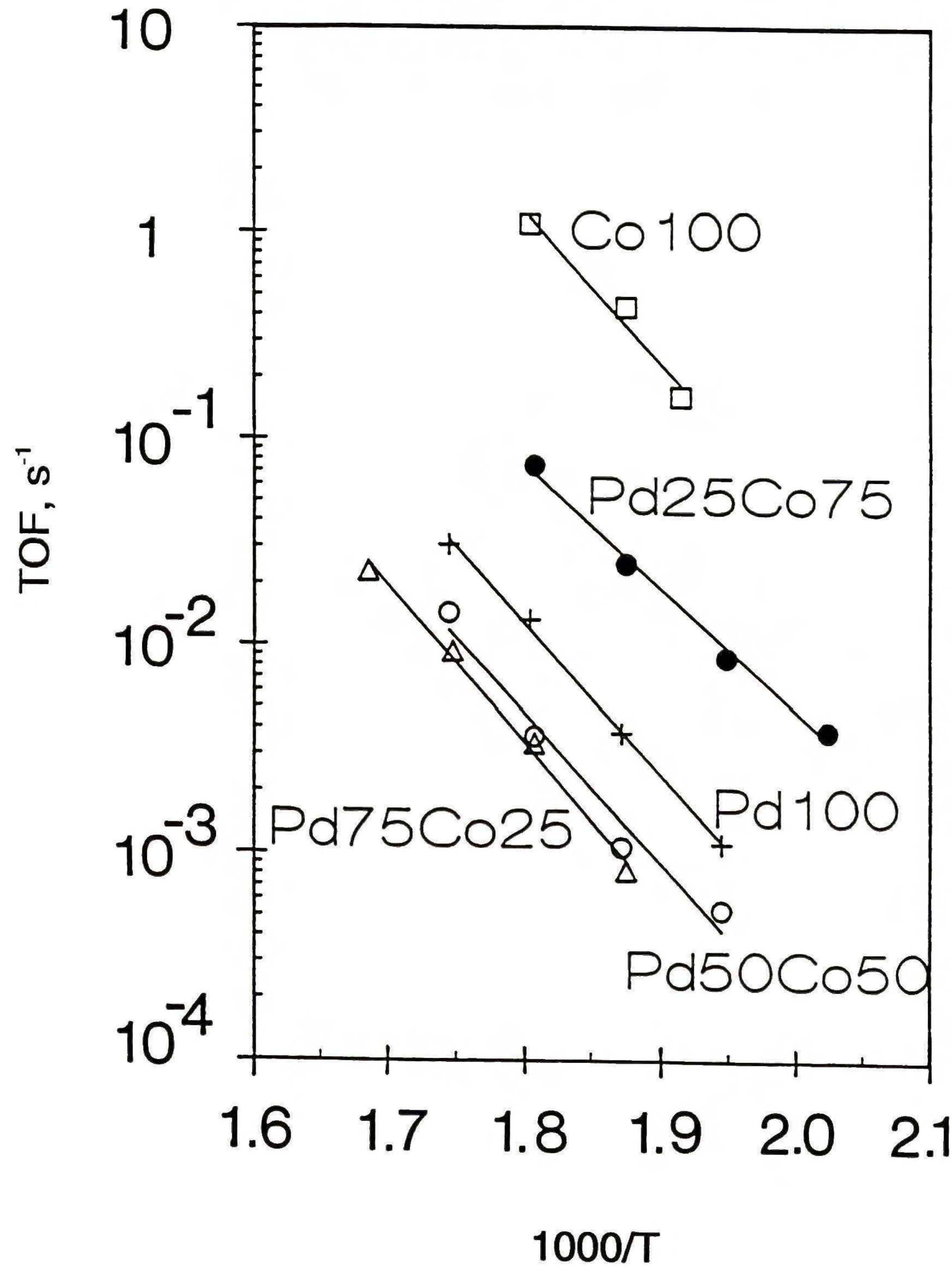
Rysunki 19 i 20 przedstawiają wykresy Arrheniusa dla reakcji n-heksanu i metylocyklopentanu. Wartości energii aktywacji (ostatnie kolumny Tabel 8 i 9) są raczej zbliżone do siebie, z wyjątkiem przypadku reakcji n-heksanu na 10 % wag. Co/SiO_2, i różnią się nieco od danych literaturowych. Czerń kobaltowa daje wartość energii aktywacji ok. 22 kcal/mol dla hydrogenolizy butanu [95], podczas gdy wartości energii aktywacji dla reakcji n-butanu i n-heptanu na palladzie wynosiły ok. 38 kcal/mol. Izomeryzacja butanów wykazywała nieco niższe wartości [95].

Selektywności konwersji n-heksanu w kierunku hydrogenolizy, izomeryzacji i cyklizacji-C_5 na katalizatorach $Pd-Co/SiO_2$ są przedstawione na Rys. 21. Jak można oczekiwać z danych literaturowych [94,95], kobalt wykazuje prawie czystą charakterystykę hydrogenolityczną. Selektywność do hydrogenolizy pozostaje praktycznie niezmieniona do momentu, gdy zawartość palladu w stopie osiąga 50 % atomowych, a potem gwałtownie spada.

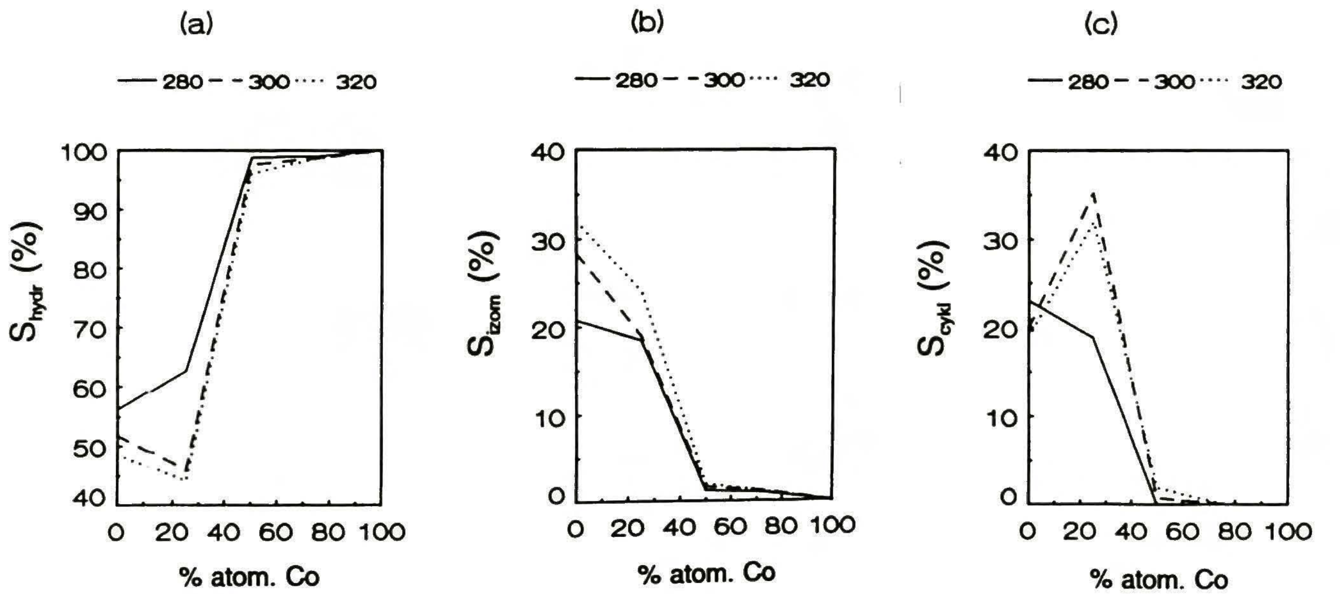
Stosunek produktów hydrogenolizy do sumy produktów izomeryzacji i cyklizacji w reakcji konwersji n-heksanu w znacznie silniejszy sposób zmienia się wraz z zawartością Pd w głębi fazy, co przedstawione jest na Rys. 22. Z zależności tej wynika, że spadkowi ogólnej aktywności przy przejściu od Pd/SiO_2 do $Pd75Co25/SiO_2$ (zob. Rys. 18) nie towarzyszą znaczące zmiany selektywności. Natomiast dalszy przyrost aktywności katalitycznej jest spowodowany zwiększeniem fragmentacji wskutek wzrostu zawartości kobaltu w stopach. Na Rys. 22 umieszczono także punkty obliczone na podstawie danych literaturowych dla Pd/Al_2O_3 [96]; są one dość zbliżone do wyników prezentowanych w tej pracy.



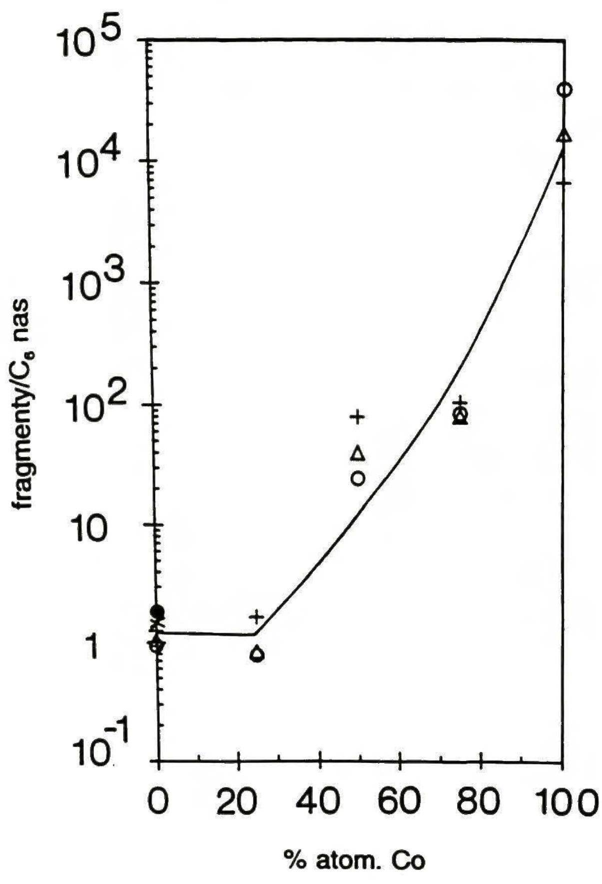
Rys. 19. Wykres Arrheniusa dla konwersji n-heksanu na katalizatorach serii 10 % wag. Pd-Co/SiO_2.



Rys. 20. Wykres Arrheniusa dla konwersji metylocyklopentanu na katalizatorach serii 10 % wag. Pd-Co/SiO_2.



Rys. 21. Zmiany selektywności dla różnych reakcji w konwersji n-heksanu na katalizatorach serii 10 % wag. Pd-Co/SiO_2: (a) - hydrogenolizy, (b) - izomeryzacji i (c) - cyklizacji w temperaturach 280°C (——), 300°C (---) i 320°C (····).



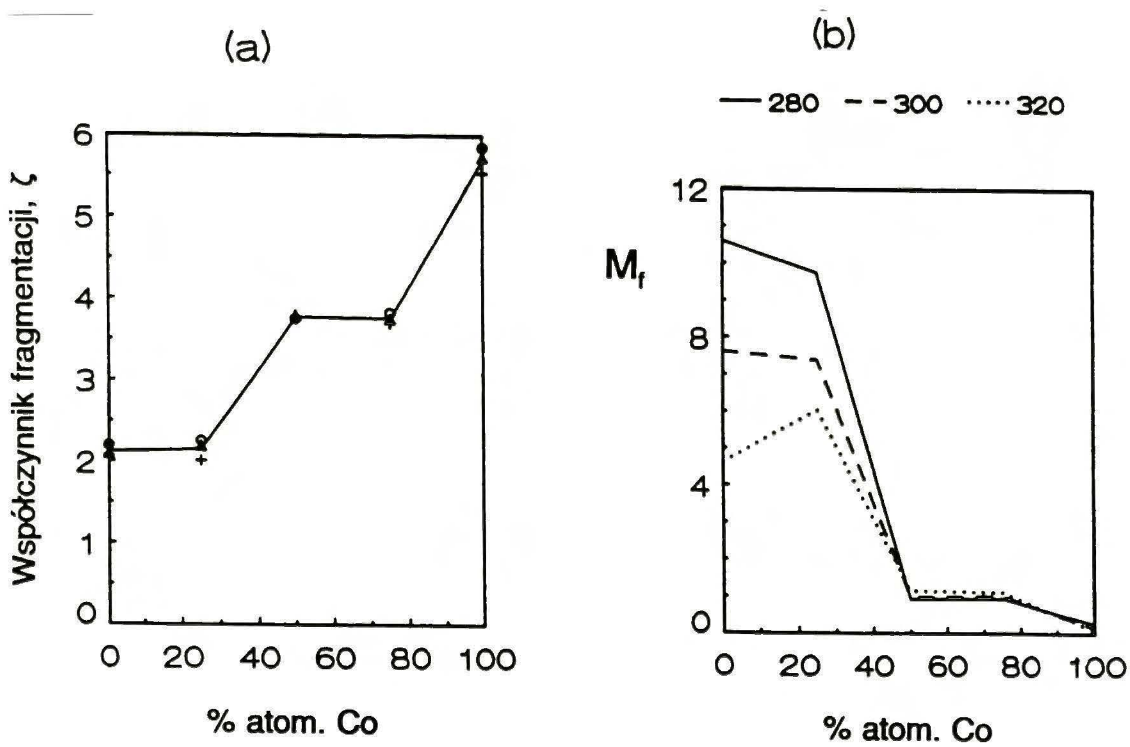
Rys. 22. Stosunek produktów hydrogenolizy do produktów reakcji izomeryzacji i cyklizacji (C_{6sat}) w konwersji n-heksanu jako funkcja składu nominalnego stopu Pd-Co w temperaturach: 280°C (+), 300°C (Δ) i 320°C (O). Punkty oznaczone jako x (270°C) i ● (350°C) zostały wzięte z pracy [96].

Dane przedstawione na Rys. 23 charakteryzują aspekty selektywnościowe hydrogenolizy na katalizatorach $Pd-Co/SiO_2$, wykorzystując pojęcia współczynnika fragmentacji ζ (którego definicja została podana poprzednio) i parametru rozszczepienia (ang. "fission parameter"), M_f, [97], obliczanego z wzoru:

$$M_f = \frac{\sum_{i=2}^{n-1} (n-1) C_i}{C_1}$$

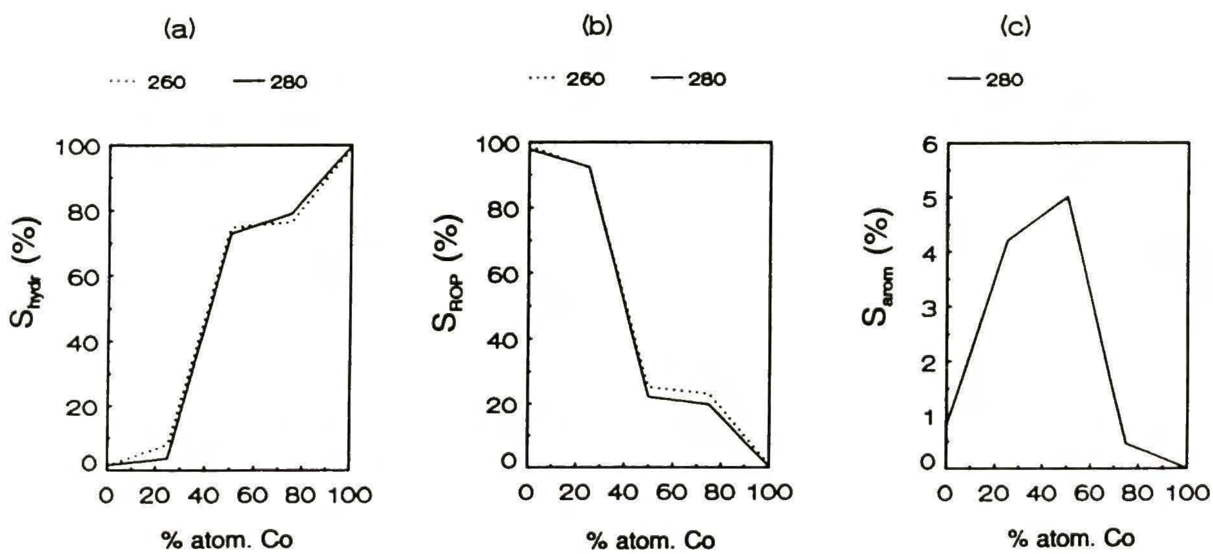
gdzie: n oznacza liczbę atomów węgla w cząsteczce substratu, i - liczby atomów węgla w cząsteczkach produktów, C - stężenia molowe.

Współczynnik fragmentacji ζ charakteryzuje głębokość hydrogenolizy jako liczbę cząsteczek-fragmentów powstałych z jednej cząsteczki substratu, która uległa rozpadowi. Z kolei M_f wiąże ilość dłuższych cząsteczek fragmentacyjnych z ilością metanu i w ten sposób pozwala wyróżnić rozszczepienie terminalne ($M_f \approx 1$), wielokrotne ($M_f > 1$) i statystyczne (lub wewnętrzne) ($M_f < 1$). Rys. 23a pokazuje zmiany ζ, a Rys. 23b zmiany M_f w funkcji składu stopu.



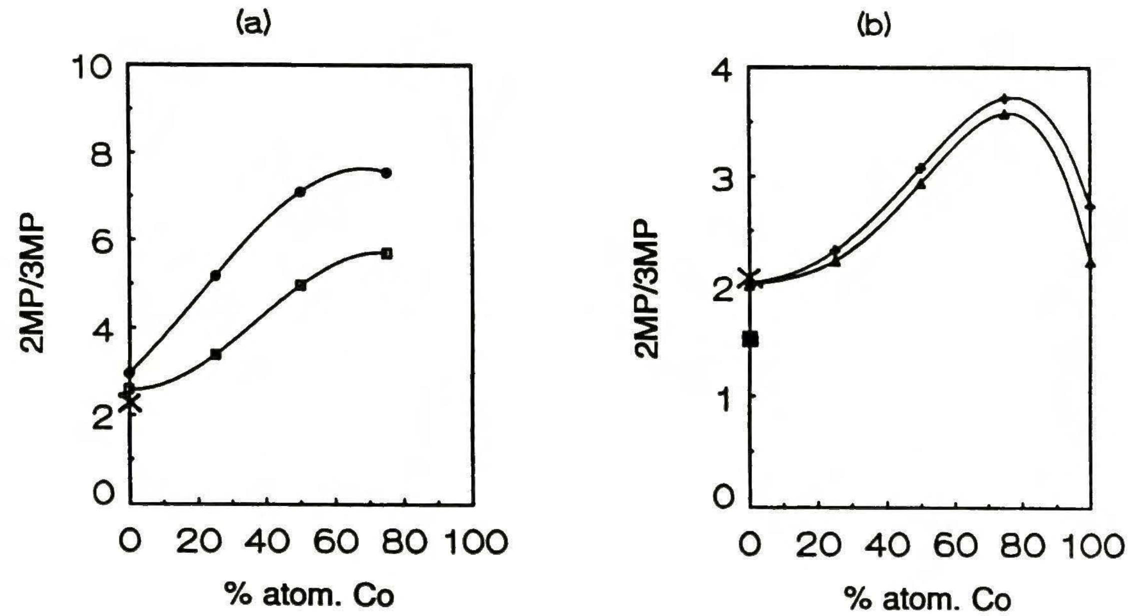
Rys. 23. Parametry hydrogenolizy n-heksanu na katalizatorach 10 % wag. $Pd-Co/SiO_2$: (a) współczynnik fragmentacji, ξ, w temperaturach: 280°C (+), 300°C (Δ) i 320°C (O); (b) parametr rozszczepienia, M_f w temperaturach: 280°C (——), 300°C (---) i 320°C (····).

Selektywności reakcji hydrogenolizy, otwarcia pierścienia i aromatyzacji w reakcji metylocyklopentanu na katalizatorach Pd-Co/SiO_2 pokazane są na Rys. 24.



Rys. 24. Selektywność do różnych reakcji w konwersji metylocyklopentanu na katalizatorach 10 % wag. Pd-Co/SiO_2: (a) hydrogenolizy do alkanów o liczbie atomów węgla < 6, (b) reakcji otwarcia pierścienia oraz (c) aromatyzacji w temperaturach 260°C (····) i 280°C (——).

Ponownie kobalt wykazuje wysoką selektywność w kierunku hydrogenolizy. Kolejny wykres prezentuje zmiany w stosunku 2-metylopentanu do 3-metylopentanu (2MP/3MP), powstających w reakcjach n-heksanu (Rys.25a) i metylocyklopentanu (Rys.25b). Wielkość tą stosuje się dla pokazania czy istnieje korelacja między cyklizacją-C_5 a izomeryzacją (przebiegającą głównie mechanizmem cyklicznym) na różnych katalizatorach platynowych [98]. Ponownie, dane otrzymane dla Pd/Al_2O_3 [96] są zgodne z prezentowanymi tu wynikami.

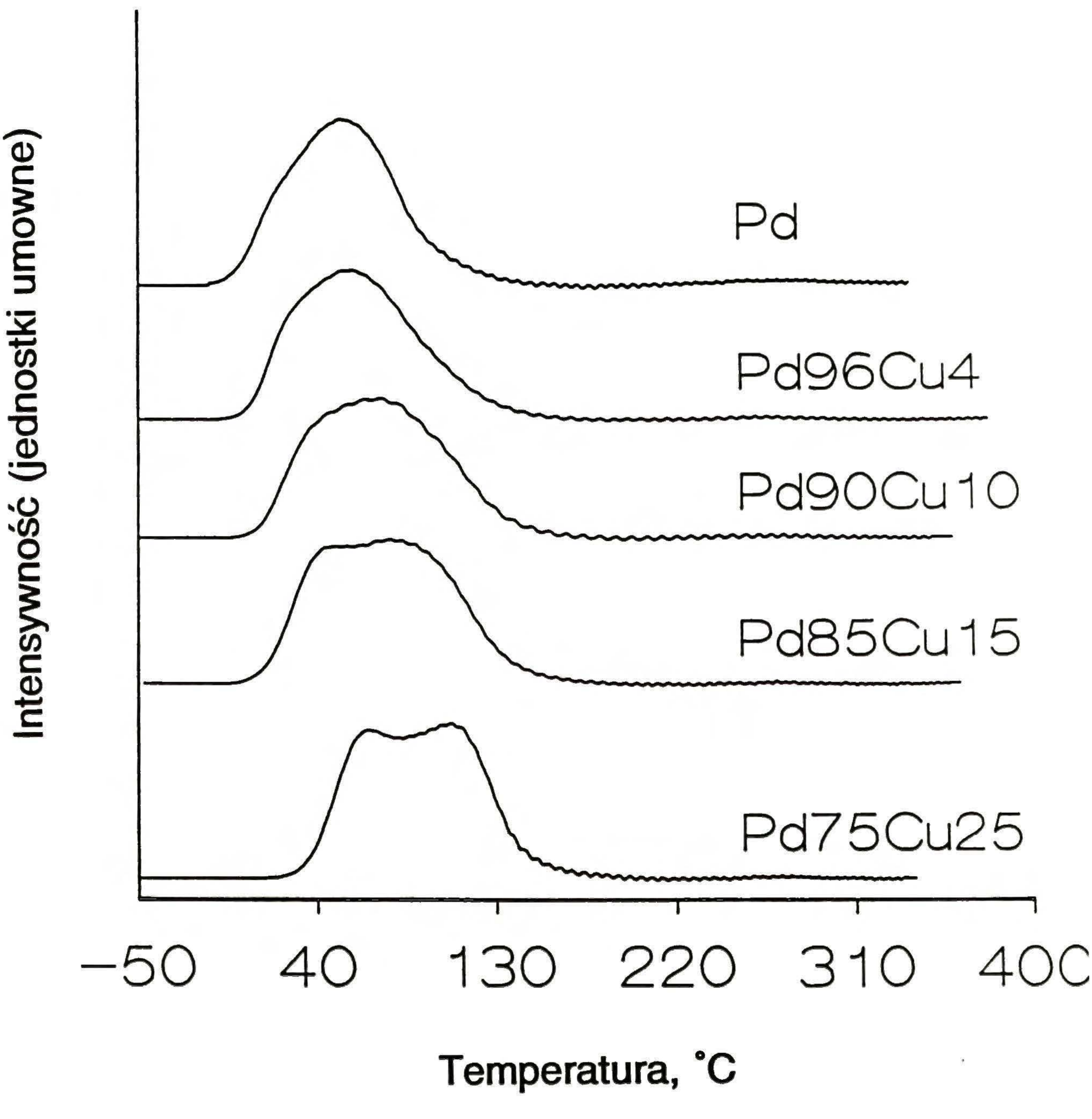


Rys. 25. Stosunek 2-metylopentanu do 3-metylopentanu w funkcji składu nominalnego stopu Pd-Co: (a) w konwersji n-heksanu w temperaturach 300°C (o) i 320°C (□); (b) w konwersji metylocyklopentanu w temperaturach 260°C (+) i 280°C (Δ). Punkty oznaczone przez ■ (246°C) i x (270°C) są wzięte z pracy [96].

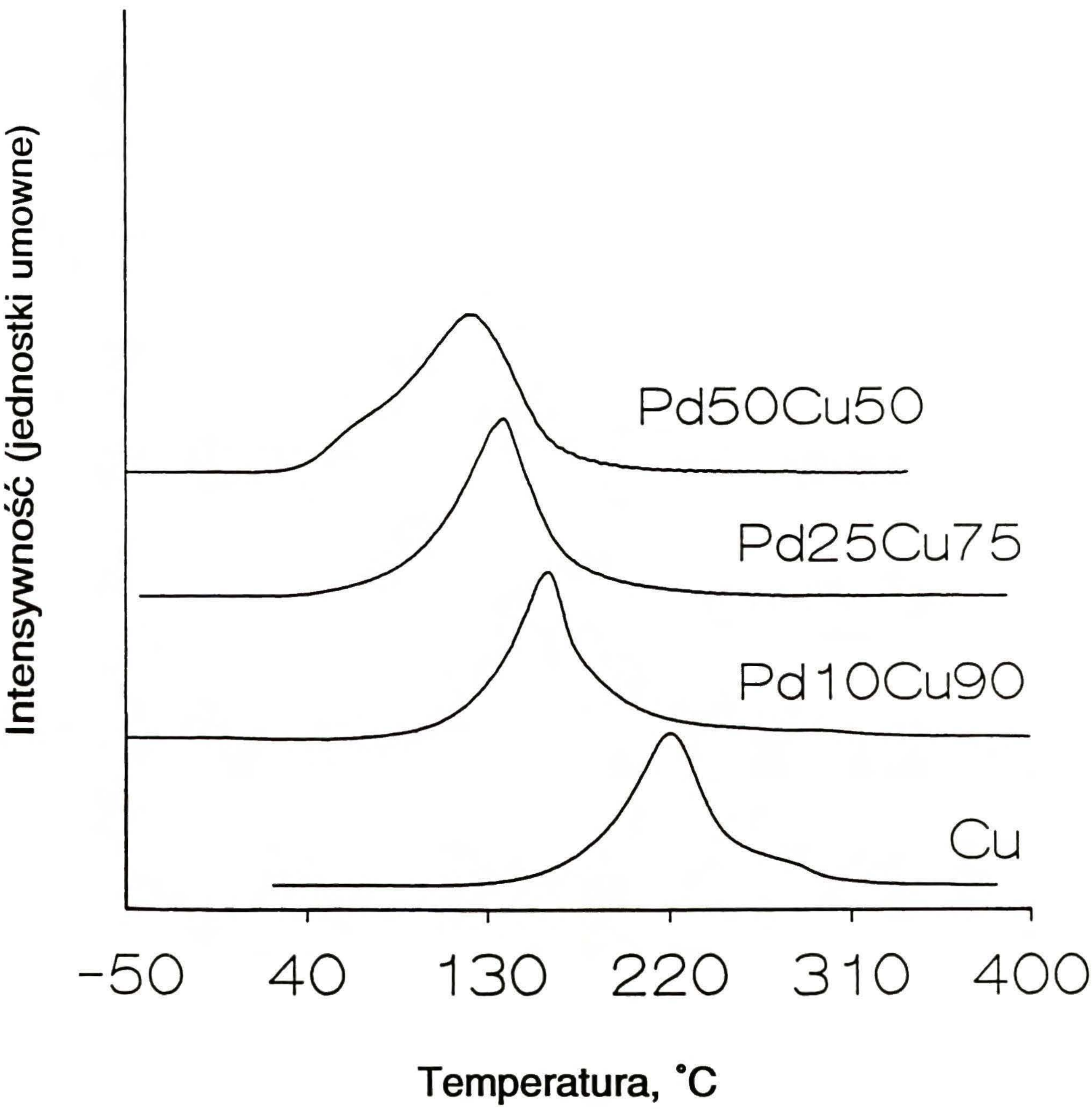
5.2. Katalizatory Pd-Cu/SiO_2 i Pd-Au/SiO_2

5.2.1. TPR układów bimetalicznych Pd-Cu/SiO_2 i Pd-Au/SiO_2

Rys. 26 i 27 przedstawiają przebieg temperaturowo-programowanej redukcji katalizatorów 2 % wag. Pd-Cu/SiO_2. Rys. 26 pokazuje TPR próbek bogatych w pallad, podczas gdy Rys. 27 - bogatych w miedź. Maksimum dość złożonego (asymetrycznego) piku TPR dla Pd występuje ok. 60°C, a dla Cu - ok. 220°C. Widać, że ze wzrostem zawartości miedzi piki TPR przesuwają się stopniowo w stronę wyższych temperatur.

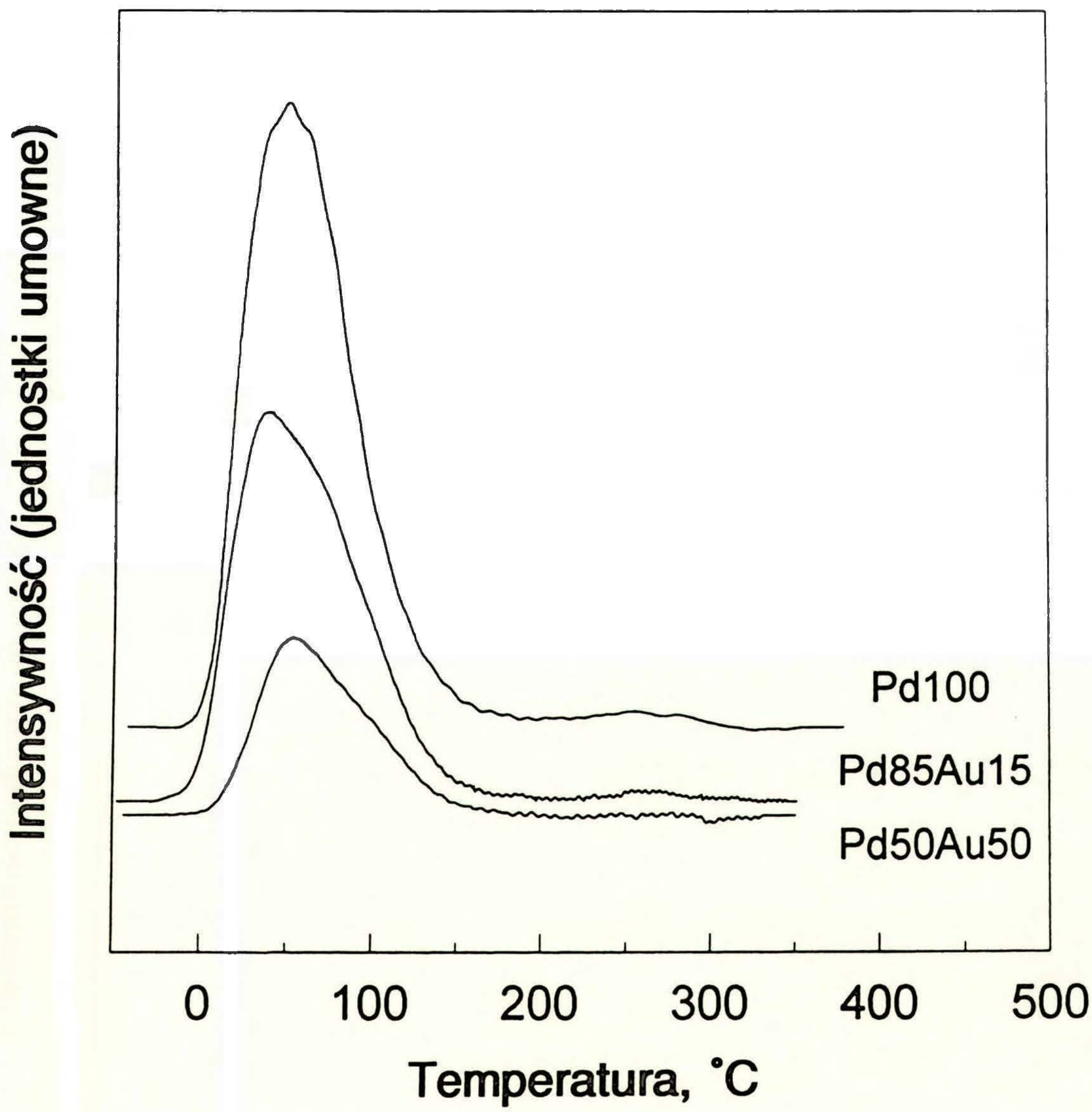


Rys. 26. Wykres widm TPR dla katalizatorów 2 % wag. Pd-Cu/SiO_2 (pallad i stopy bogate w pallad).



Rys. 27. Wykres widm TPR dla katalizatorów 2 % wag. Pd-Cu/SiO_2 (miedź i stopy bogate w miedź).

Rys. 28 przedstawia przebieg TPR dla wybranych próbek układów 2 % wag. Pd-Au/SiO_2.

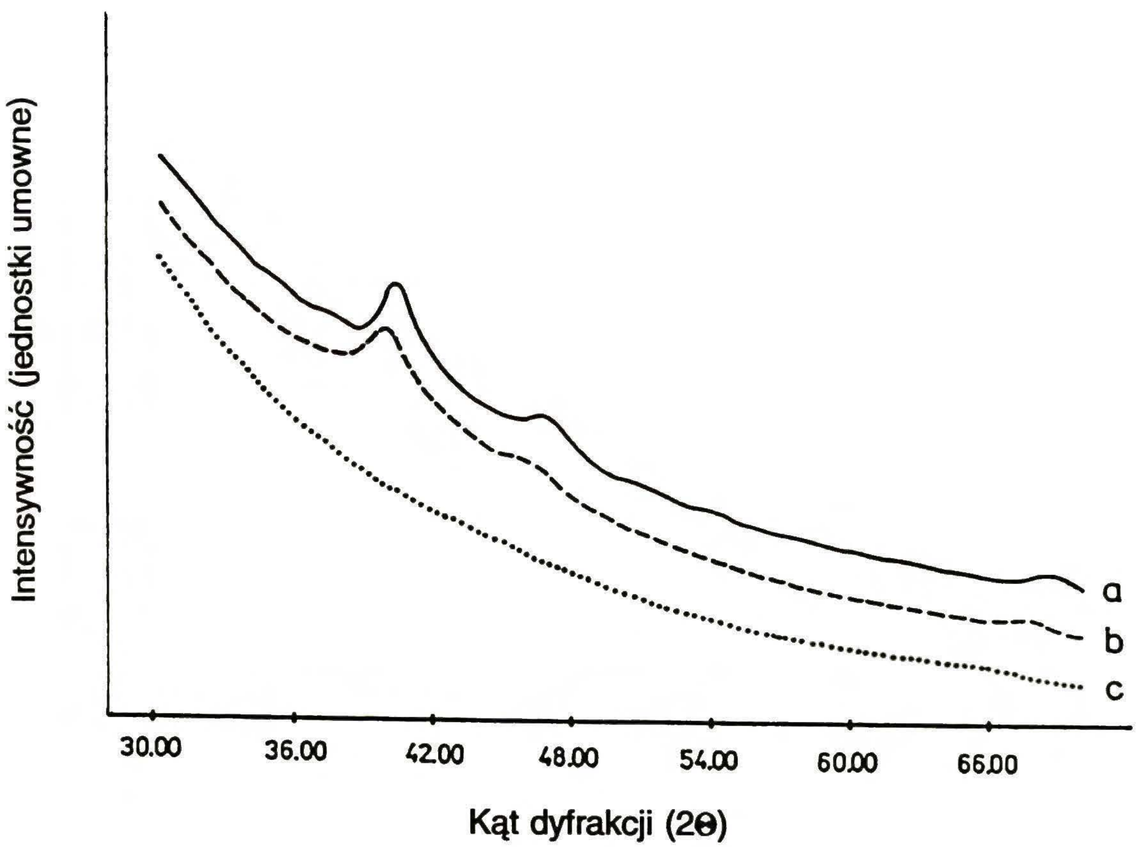


Rys. 28. Widma TPR dla wybranych katalizatorów 2 % wag. Pd-Au/SiO_2.

Doświadczenie z próbką 2 % wag. Au/SiO_2 nie wykazało istnienia pików TPR. Sugeruje to, że próbka ta jest zredukowana na początku eksperymentu, tzn. przez kontakt z przepływającą mieszaniną H_2/Ar w temperaturze -50°C, albo nawet już w wyniku kalcynacji prekursora chlorkowego w tlenie w 450°C. Widma TPR dla 2 % wag. Pd/SiO_2 i dwóch układów bimetalicznych (z serii Pd-Au) wykazują maksima w zbliżonych do siebie temperaturach, ~50°C.

5.2.2. Badania metodą dyfrakcji promieni X (XRD) układów Pd-Cu/SiO_2 i Pd-Au/SiO_2

Rys. 29 przedstawia profile dyfrakcyjne dwóch zredukowanych katalizatorów o stopniu napełnienia metalem 10 % wag.: Pd100/SiO_2 i Pd75Cu25/SiO_2.



Rys. 29. Rentgenowski obraz dyfrakcyjny dla katalizatorów 10 % wag. Pd-Cu/SiO_2 i nośnika: (a) 10 % wag. Pd75Cu25/SiO_2, (b) 10 % wag. Pd/SiO_2 i (c) czysty żel krzemionkowy.

Refleksy reprezentatywne dla faz metalicznych są nałożone na lekko opadające płaskie tło pochodzące od krzemionki. Po odpowiedniej obróbce (opisanej w p. 4.2.3.) otrzymane piki dyfrakcyjne stały się źródłem informacji takich jak średnia wielkość krystalitów (obliczona z poszerzenia refleksów (111) przy zastosowaniu wzoru Scherrera) i skład stopu Pd-Cu (otrzymany ze zmiany stałej sieciowej przy założeniu stosowalności prawa Vegarda, czyli liniowej zależności stałej sieciowej od składu stopu w % atomowych).

W przypadku stopów Pd-Cu/SiO_2 o zawartości metalu 2 % wag., odpowiednie linie dyfrakcyjne pochodzące od fazy metalicznej były bardzo szerokie i znacznie mniej intensywne od refleksów próbek 10 %-owych. Obserwowany względnie niski stosunek sygnału do tła sprawił, że rozmiary krystalitów (podane w Tabeli 10) obarczone są znacznym błędem.

Rys. 30 przedstawia rentgenowski obraz dyfrakcyjny otrzymany dla próbki 10 % wag. Pd70Au30/SiO_2. Rentgenowski profil dyfrakcyjny dla 10 % wag. Pd100/SiO_2 został na nim umieszczony w celach porównawczych. Ponieważ badania katalityczne dotyczyły także układów Pd-Au/SiO_2 skalcynowanych w bardzo wysokiej temperaturze (750°C), na Rys. 30 zostały umieszczone również profile dyfrakcyjne obu badanych próbek po kalcynacji w 750°C i redukcji w 380°C. Widoczne zmiany w poszerzeniu i pozycji odpowiednich refleksów będą interpretowane w dyskusji wyników.

Tak jak w przypadku układu 2 % Pd-Cu/SiO_2, dyfraktogramy rentgenowskie próbek 2 % wag. Pd-Au/SiO_2 charakteryzowały się bardzo rozmytymi pikami pochodzącymi od metalu. Stąd wartości wielkości krystalitów (Tabela 11) obarczone są dużym błędem.

Tabela 10

Wyniki badań dyfrakcyjnych (XRD) i chemisorpcyjnych na katalizatorach 2 i 10 % wag. $Pd-Cu/SiO_2$ po kalcynacji w 450 i redukcji w 380°C.

Katalizator[a]	Dyspersja metalu[b] D_H	D_{CO}	Wielkość cząstek metalu[c], nm	Wielkość krystalitów[d] (nm)
	Napełnienie 2 % wag.			
Pd100	0.61	0.48	1.8	≤ 2.0[e]
Pd96Cu4	0.57	0.47	1.9	≤ 2.0[e]
Pd90Cu10	0.51	0.39	2.0	≤ 2.0[e]
Pd85Cu15	0.47	0.41	2.0	≤ 2.0[e]
Pd75Cu25	0.41	0.43	2.0	≤ 2.0[e]
Pd50Cu50	0.13	0.10	4.3	≤ 2.0[e]
Pd25Cu75	0.07_4	0.06_7	3.8	[f]
Pd10Cu90	0.02_7	0.02_5	4.1	[f]
Cu100	-	0.00_6	-	4.5
	Napełnienie 10 % wag.			
Pd100	0.50	0.44	2.2	2.2
Pd75Cu25	0.23_4	[f]	3.6	3.5

[a] Skład nominalny w % at.: Pd75Cu25 oznacza 75 % at. Pd i 25 % at. Cu w fazie metalicznej. Całkowite napełnienie metalem (Pd+Cu) wynosiło 2 lub 10 % wag.

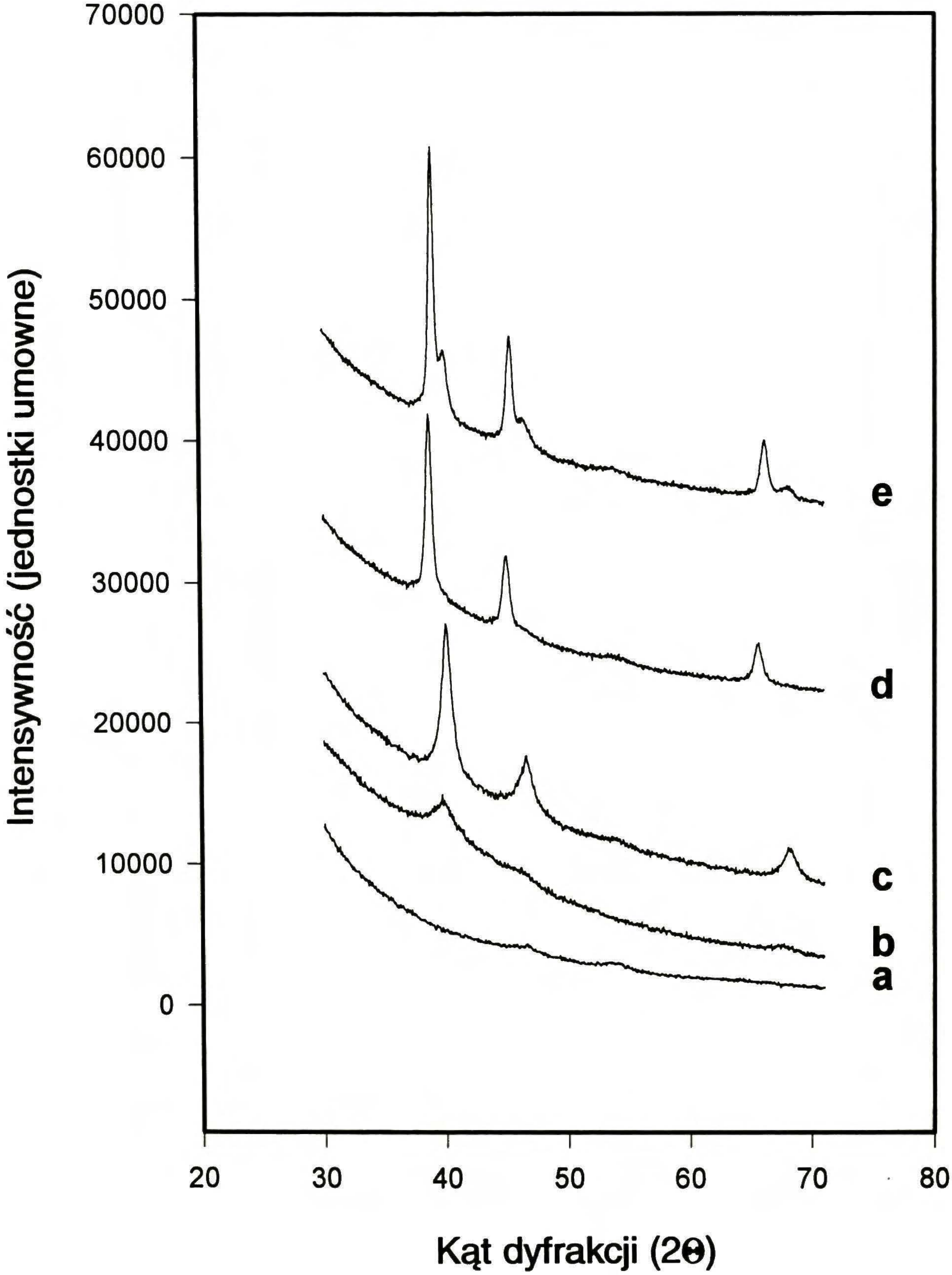
[b] D_H = H/M, D_{CO} = CO/M [ilość zaadsorbowanego H lub CO w molach na mol metalu (Pd+Cu)].

[c] Wielkość cząstek palladu z chemisorpcji wodoru, $d_{Pd} = 1.12/D_H$, [S. Ichikawa, H. Poppa and M. Boudart, *J. Catal.* **91**, 1 (1985)] zakładając, że wodór chemisorbuje się wyłącznie na atomach Pd (1 atom H na 1 atom powierzchniowy Pd).

[d] Wielkość krystalitów obliczona metodą Scherrera z poszerzenia linii dyfrakcyjnych (111).

[e] Bardzo rozmyte lub niewidoczne linie XRD.

[f] Nie mierzono.



Rys. 30. Rentgenowski obraz dyfrakcyjny katalizatorów 10 % wag. Pd-Au/SiO_2 : (a) czysty SiO_2; (b) 10 % wag. Pd/SiO_2, po kalcynacji w 450°C i redukcji w 380°C; (c) 10 % wag. Pd/SiO_2, po prażeniu w powietrzu w 750°C i redukcji w 380°C; (d) 10 % wag. Pd70Au30/SiO_2, po kalcynacji w 450°C i redukcji w 380; (e) 10 % wag. Pd70Au30/SiO_2, po prażeniu w powietrzu w 750°C i redukcji w 380°C.

Tabela 11

Wyniki badań dyfrakcyjnych (XRD) i chemisorpcyjnych na katalizatorach 2 % wag. $Pd-Au/SiO_2$ po kalcynacji w 450°C i redukcji w 380°C.

Skład[a]	Dyspersja metalu[b] D_H	Dyspersja metalu[b] D_{CO}	Pozorna dyspersja palladu[c] H/Pd	Pozorna dyspersja palladu[c] CO/Pd	Wielkość cząstek Pd[d] nm	Skład fazy bimetalicznej i wielkość krystalitów z XRD[e] (nm)
Pd100	0.87	0.94	0.87	0.94	1.3	Pd (< 2.0[f])
Pd96Au4	0.80	0.93	0.83	0.97	1.3_5	bogata w Pd (< 2.0[f])
Pd90Au10	0.65	0.77	0.72	0.86	1.5_5	bogata w Pd (< 2.0[f])
Pd85Au15	0.75	0.80	0.88	0.94	1.3	g
Pd70Au30	0.53	0.67	0.76	0.96	1.5	bogata w Pd (< 2.0[f]); 91%Au (6.0)
Pd50Au50	0.43_5	0.47	0.87	0.94	1.3	bogata w Pd (< 2.0[f]); 95%Au (8.0)
Pd25Au75	0.20	g	0.80	g	1.4	g
Au100	-		-		-	Au (7.7)

[a] Skład nominalny fazy metalicznej w % at.: Pd90Au10 oznacza 90 % at. Pd i 10 % at. Au.

[b] D_H = H/M, D_{CO} = CO/M [ilości adsorbowanego H lub CO w molach na mol metalu (Pd+Au)].

[c] Zakładając brak adsorpcji na złocie w układach Pd-Au.

[d] Wielkość cząstek palladu z chemisorpcji wodoru, d_{Pd} = $1.12/D_H$ [S. Ichikawa, H. Poppa and M. Boudart, *J. Catal.* **91**, 1 (1985)], zakładając, że wodór chemisorbuje się wyłącznie na atomach Pd (1 atom H na 1 atom powierzchniowy Pd).

[e] Wielkość krystalitów obliczona metodą Scherrera z piku dyfrakcyjnego (111) badań XRD.

[f] Bardzo rozmyte lub niewidoczne linie dyfrakcyjne.

[g] Nie mierzono.

5.2.3. Chemisorpcja wodoru i tlenku węgla na Pd-Cu/SiO_2 i Pd-Au/SiO_2

Tabela 10 przedstawia również wyniki badań chemisorpcji H_2 i CO prowadzonej w reżimie impulsowym na stopach Pd-Cu/SiO_2. Wielkość cząstek metalu obliczoną na podstawie chemisorpcji wodoru można porównać z wielkością krystalitów określoną na podstawie badań rentgenowskich. Dwie następne tabele pokazują analogiczne wyniki dla układu Pd-Au/SiO_2; Tabela 11 dla katalizatorów 2 %-owych, zaś Tabela 12 dla 10 %-owych. Należy przypomnieć, że w tym przypadku chemisorpcję prowadzono w układzie statycznym (opis w p. 4.2.2.2.).

Tabela 12

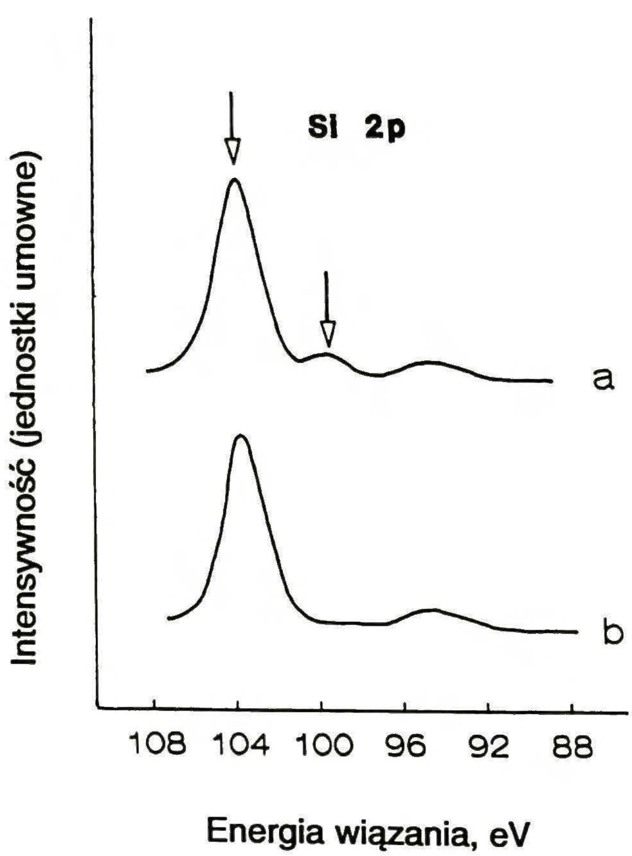
Wyniki badań dyfrakcyjnych (XRD) i chemisorpcyjnych na katalizatorach 10 % wag. Pd-Au/SiO_2 po kalcynacji w 450° i 750°C oraz redukcji w 380°C.

Skład[a]	Dyspersja metalu[b] D_H	D_{CO}	Pozorna dyspersja palladu[c]	Wielkość cząstek Pd[d], nm	Skład fazy bimetalicznej i wielkość krystalitów z XRD[e], (nm)
	kalc.450°-red.380°C				
Pd100	0.50	0.44	0.50	2.2	Pd (2.2)
Pd70Au30	0.39	[g]	0.55	2.0	bogata w Pd(<2.0);70%Au (15)
	kalc.750°-red.380°C				
Pd100	0.13	[g]	0.13	8.6	Pd (7.0)
Pd70Au30	0.05	[g]	0.07	16.0	4% Au (12); 56% Au (13)

[a] - [g] Jak w poprzedniej Tabeli.

5.2.4. Spektroskopia elektronowa XPS układu Pd-Au/SiO_2

Głównym powodem ograniczenia badań XPS był brak komory preparatywnej, uniemożliwiający przeniesienie zredukowanych próbek stopów do komory analitycznej spektrometru bez kontaktu z otaczającym powietrzem. Dlatego wyniki niniejszych badań należy traktować z ogromną ostrożnością. Mimo niemożności określenia stosunku Pd do Au na powierzchni zredukowanych układów bimetalicznych (ze względu na segregację Pd do powierzchni stopów Pd-Au w atmosferze utleniającej (część 4.2.4.)), uzyskane wyniki mają istotne znaczenie dla pracy. Po pierwsze, stwierdzono jedynie ślady linii pochodzących od chloru. Pozwala to na wykluczenie możliwości wpływu chloru na katalityczne zachowanie się próbek. Po drugie, badanie XPS próbki 10 % wag. Pd70Au30/SiO_2 po kalcynacji w 450°C i redukcji w 380°C, pokazuje istnienie dwóch rodzajów krzemu (Rys.31): Si(IV), (pik ~103.4 eV) i Si(<IV), (pik ~99.2 eV). Stosunek intensywności obu pików, $Si^{IV}:Si^{<IV}$ wyniósł ok. 93:7. Ta sama próbka, ale po wysokotemperaturowej kalcynacji w 750°C i redukcji w 380°C, wykazała brak istnienia Si^{IV}.



Rys. 31. Wykres linii XPS dla poziomu Si 2*p* w katalizatorach 10 % wag. Pd70Au30/SiO_2: (a) po kalcynacji w 450°C i redukcji w 380°C i (b) po prażeniu w powietrzu w 750°C i redukcji w 380°C.

5.2.5. Badania konwersji neopentanu na katalizatorach bimetalicznych Pd-Cu/SiO_2 i Pd-Au/SiO_2

Tabele 13 i 14 zawierają wyniki badań kinetycznych reakcji neopentanu z wodorem na katalizatorach 2 i 10 % wag. Pd-Cu/SiO_2. Katalizatory palladowe oraz bogate w pallad okazały się aktywniejsze od innych próbek. Aktywność katalizatora 2 % wag. Cu/SiO_2 była znikoma w temperaturach ≤350°C. Tabele pokazują również, że selektywność w kierunku izomeryzacji jest wyższa dla układów bimetalicznych niż dla palladu.

Tabele 15, 16 i 17 przedstawiają wyniki kinetyczne uzyskane dla układów bimetalicznych Pd-Au/SiO_2. Aktywność katalityczna złota (podobnie jak miedzi) była znikoma dla temperatur ≤350°C. Powtarzalność wyników była dobra (±15%), co ilustruje przykładowe pokazanie powtórzenia eksperymentu (dla próbki 10 % wag. Pd70Au30/SiO_2, Tabela 16).

Tabela 18 pokazuje wyniki dla proszków Pd oraz dwóch stopów Pd-Au, po kalcynacji w 300°C i dwustopniowej redukcji (1 godzina w 300°C i 1 godzina w 400°C). Z tabeli tej widać, że proszki Pd-Au są selektywniejsze w izomeryzacji niż czysty Pd.

Rys. 32, 33 i 34 przedstawiają kolejno uzyskane zależności TOF, selektywności do izomeryzacji i energii aktywacji w funkcji składu stopowego katalizatorów 2 % wag. Pd-Cu/SiO_2.

Rys. 35, 36 i 37 przedstawiają analogiczne zależności dla katalizatorów 2 % wag. Pd-Au/SiO_2.

Tabela 13

Konwersja neopentanu na katalizatorach 2 % wag. Pd-Cu/SiO_2: aktywność katalityczna (TOF) i początkowy rozkład produktów

Skład	Temper. reakcji °C	Początkowy rozkład produktów, %[a]					TOF
		Me	Et	Pr	iB	iP+nP	1/s
Pd100	230	12.0	0.8	0.9	38.6	47.7	$6.34*10^{-6}$
	240	13.1	0.2	1.1	44.5	41.0	$1.88*10^{-5}$
	252	15.4	0.1	1.0	52.4	31.1	$6.80*10^{-5}$
	262	19.5	0.2	2.5	57.7	20.2	$1.83*10^{-4}$
Pd96Cu4	229	10.5	0.7	0.9	34.5	53.5	$4.24*10^{-6}$
	241	12.3	0.5	1.0	40.3	45.9	$1.46*10^{-5}$
	252	14.0	0.1	0.9	47.1	38.0	$5.00*10^{-5}$
	262	17.5	0.2	1.6	52.5	28.1	$1.36*10^{-4}$
Pd90Cu10	229	10.2	1.1	2.6	37.2	49.0	$4.29*10^{-6}$
	240	13.1	0.6	0.8	41.2	44.3	$1.22*10^{-5}$
	250	14.1	0.1	1.0	47.7	37.1	$3.68*10^{-5}$
	258	17.1	0.2	1.7	53.1	28.0	$8.70*10^{-5}$
Pd85Cu15	231	13.0	6.8	5.7	34.2	40.3	$4.49*10^{-6}$
	240	12.2	-	0.6	42.2	45.1	$9.59*10^{-6}$
	250	14.5	0.3	1.0	46.3	37.9	$2.80*10^{-5}$
	260	17.0	0.1	1.6	52.7	28.6	$8.07*10^{-5}$
Pd75Cu25	230	14.0	3.2	4.6	34.1	44.1	$2.10*10^{-6}$
	240	10.5	-	1.9	40.4	47.3	$5.24*10^{-6}$
	250	12.8	-	1.3	45.4	40.5	$1.55*10^{-5}$
	260	15.6	0.2	1.3	50.8	32.0	$5.05*10^{-5}$
Pd50Cu50	240	9.5	3.4	4.9	32.5	49.6	$2.10*10^{-6}$
	250	14.5	1.6	3.8	33.8	46.3	$5.19*10^{-6}$
	260	13.8	0.8	1.9	40.7	42.9	$1.50*10^{-5}$
	270	14.1	0.1	1.4	47.2	37.2	$3.65*10^{-5}$
Pd25Cu75	260	19.2	3.9	12.2	39.8	24.9	$5.74*10^{-7}$
	269	21.3	2.9	13.5	33.8	28.5	$9.28*10^{-7}$
	281	15.2	0.2	3.5	44.7	36.5	$2.28*10^{-6}$
Pd10Cu90	281	18.4	0.5	0.2	45.8	30.9	$5.78*10^{-7}$
	290	19.0	-	0.2	49.8	31.0	$1.46*10^{-6}$
Cu100	≤ 350	brak aktywności, ślady krakingu					

[a] Me = metan, Et = etan, Pr = propan, iB = izobutan, iP = izopentan and nP = n-pentan.

Tabela 14

Konwersja neopentanu na katalizatorach 10 % wag. Pd-Cu/SiO_2: aktywność katalityczna i początkowy rozkład produktów.

Skład	Temperat. reakcji °C	Początkowy rozkład produktów, %[a]					TOF
		Me	Et	Pr	iB	iP+nP	1/s
Pd100	240	10.7	0.1	0.3	32.8	56.9	$1.06*10^{-5}$
	251	12.7	0.2	0.8	40.8	45.5	$3.23*10^{-5}$
	263	17.6	0.4	2.5	48.1	31.4	$9.63*10^{-5}$
Pd75Cu25	231	7.1	0.4	2.0	21.4	69.0	$8.95*10^{-7}$
	241	8.2	0.1	0.7	27.1	63.8	$2.23*10^{-6}$
	250	10.3	0.2	0.7	32.9	56.0	$5.37*10^{-6}$
	262	14.5	0.1	1.5	41.5	42.4	$1.33*10^{-5}$

[a] Jak w poprzedniej tabeli.

Tabela 15

Konwersja neopentanu na katalizatorach 2 % wag. Pd-Au/SiO_2: aktywność katalityczna (TOF) i początkowy rozkład produktów.

Skład	Temper. reakcji °C	Początkowy rozkład produktów, %[a] Me	Et	Pr	iB	iP+nP	TOF 1/s
Pd100	232	18.1	2.6	3.2	37.2	38.8	$6.52*10^{-6}$
	242	11.6	0.2	0.9	38.7	48.7	$1.67*10^{-5}$
	252	14.5	0.2	1.1	47.3	36.9	$4.04*10^{-5}$
	263	19.8	0.3	2.6	56.2	21.1	$1.25*10^{-4}$
Pd96Au4	230	9.6	0.6	1.6	26.6	61.6	$4.46*10^{-6}$
	240	9.2	0.4	0.6	30.5	59.2	$1.09*10^{-5}$
	250	11.3	0.4	0.7	36.3	51.2	$2.98*10^{-5}$
	260	13.7	0.2	0.9	43.8	41.3	$7.21*10^{-5}$
	271	19.3	0.3	2.6	53.4	24.3	$1.84*10^{-4}$
Pd90Au10	232	23.2	0.1	1.9	19.3	55.5	$5.28*10^{-6}$
	242	11.2	1.0	-	28.5	59.4	$1.05*10^{-5}$
	253	10.9	0.4	0.8	35.3	52.6	$2.99*10^{-5}$
	267	14.4	0.3	1.8	44.5	39.0	$1.07*10^{-4}$
	278	18.1	-	3.7	58.7	19.6	$2.68*10^{-4}$
Pd85Au15	230	12.8	2.8	2.3	23.9	58.2	$3.91*10^{-6}$
	240	9.7	-	0.4	31.9	58.1	$9.30*10^{-6}$
	249	11.5	0.2	1.0	38.4	48.9	$2.10*10^{-5}$
	261	15.1	0.2	1.2	47.3	36.2	$6.90*10^{-5}$
	272	19.9	0.3	3.1	56.0	20.7	$1.72*10^{-4}$
Pd70Au30	230	21.5	0.3	1.7	25.6	50.9	$4.79*10^{-6}$
	240	12.4	0.7	0.7	35.1	51.1	$1.10*10^{-5}$
	251	12.8	0.1	0.9	43.7	42.6	$3.23*10^{-5}$
	259	15.1	-	1.3	50.4	33.1	$6.82*10^{-5}$
	269	19.8	0.3	2.9	57.3	19.7	$1.76*10^{-4}$
Pd50Au50	231	12.8	0.3	4.0	33.7	49.2	$5.86*10^{-6}$
	240	11.6	0.5	0.5	39.2	48.3	$1.14*10^{-5}$
	251	14.0	0.2	1.0	47.4	37.3	$3.31*10^{-5}$
	261	17.1	0.3	1.6	54.6	26.5	$8.42*10^{-5}$
	270	21.1	0.2	3.4	60.9	14.4	$1.92*10^{-4}$
Pd25Au75	240	9.4	0.2	2.3	43.6	44.5	$9.38*10^{-6}$
	251	13.7	-	1.5	48.6	36.1	$2.71*10^{-5}$
	259	16.7	0.5	1.5	54.6	26.8	$5.85*10^{-5}$
	269	18.5	0.1	2.4	59.6	19.5	$1.53*10^{-4}$
Au100	≤ 350	brak aktywności					

[a] Me = metan, Et = etan, Pr = propan, iB = izobutan, iP = izopentan i nP = n-pentan.

Tabela 16

Konwersja neopentanu na katalizatorach 10 % wag. Pd-Au/SiO_2: aktywność katalityczna (TOF) i początkowy rozkład produktów.

Skład	Temper. reakcji °C	Początkowy rozkład produktów, %[a]					TOF
		Me	Et	Pr	iB	iP+nP	1/s
Pd100	240	10.7	0.1	0.3	32.8	56.9	$1.06*10^{-5}$
	251	12.7	0.2	0.8	40.8	45.5	$3.23*10^{-5}$
	263	17.6	0.4	2.5	48.1	31.4	$9.63*10^{-5}$
Pd70Au30	230	3.1	1.7	0.8	12.9	81.5	$1.84*10^{-6}$
(doświad.1)	240	5.2	0.3	0.3	16.7	77.5	$5.78*10^{-6}$
	250	6.7	0.2	0.6	21.8	70.8	$1.41*10^{-5}$
	260	9.7	0.4	1.0	28.9	60.0	$3.46*10^{-5}$
	271	15.7	0.9	2.6	39.1	41.8	$8.09*10^{-5}$
	282	30.3	1.9	11.4	53.1	3.2	$1.60*10^{-4}$
(doświad.2)	229	2.8	-	0.8	10.9	85.6	$2.16*10^{-6}$
	239	4.1	-	0.4	15.4	80.2	$4.93*10^{-6}$
	250	6.4	0.3	0.5	20.2	72.6	$1.33*10^{-5}$
	261	9.6	0.6	0.9	27.6	61.3	$3.37*10^{-5}$
	271	15.1	0.8	2.4	37.9	43.8	$8.41*10^{-5}$

[a] Jak w poprzedniej tabeli.

Tabela 17

Konwersja neopentanu na katalizatorach 10 % wag. Pd-Au/SiO_2 po kalcynacji w 750°C i redukcji w 380°C: aktywność katalityczna (TOF) i początkowy rozkład produktów.

Skład	Temperat. reakcji °C	Początkowy rozkład produktów, %[a]					TOF
		Me	Et	Pr	iB	iP+nP	1/s
Pd100	240	15.9	2.6	5.0	40.4	36.1	$8.50*10^{-7}$
	250	13.6	0.7	1.9	44.1	39.7	$2.49*10^{-6}$
	261	14.0	0.4	1.1	47.6	36.9	$9.17*10^{-6}$
	270	15.0	0.2	0.8	50.2	33.8	$2.92*10^{-5}$
	280	15.7	0.3	0.3	53.4	30.3	$9.82*10^{-5}$
	290	17.9	0.9	2.4	56.0	22.9	$2.71*10^{-4}$
Pd70Au30	241	15.1	1.0	2.9	46.3	34.6	$5.77*10^{-7}$
	252	15.6	0.5	1.3	53.6	29.1	$1.78*10^{-6}$
	262	16.4	0.3	0.5	57.2	25.6	$6.19*10^{-6}$
	271	16.8	0.3	0.7	59.0	23.2	$1.59*10^{-5}$
	280	17.9	0.6	1.4	60.8	19.2	$4.53*10^{-5}$
	282	30.3	1.9	11.4	53.1	3.2	$1.60*10^{-4}$

[a] Jak w tabelach 15 i 16.

Tabela 18

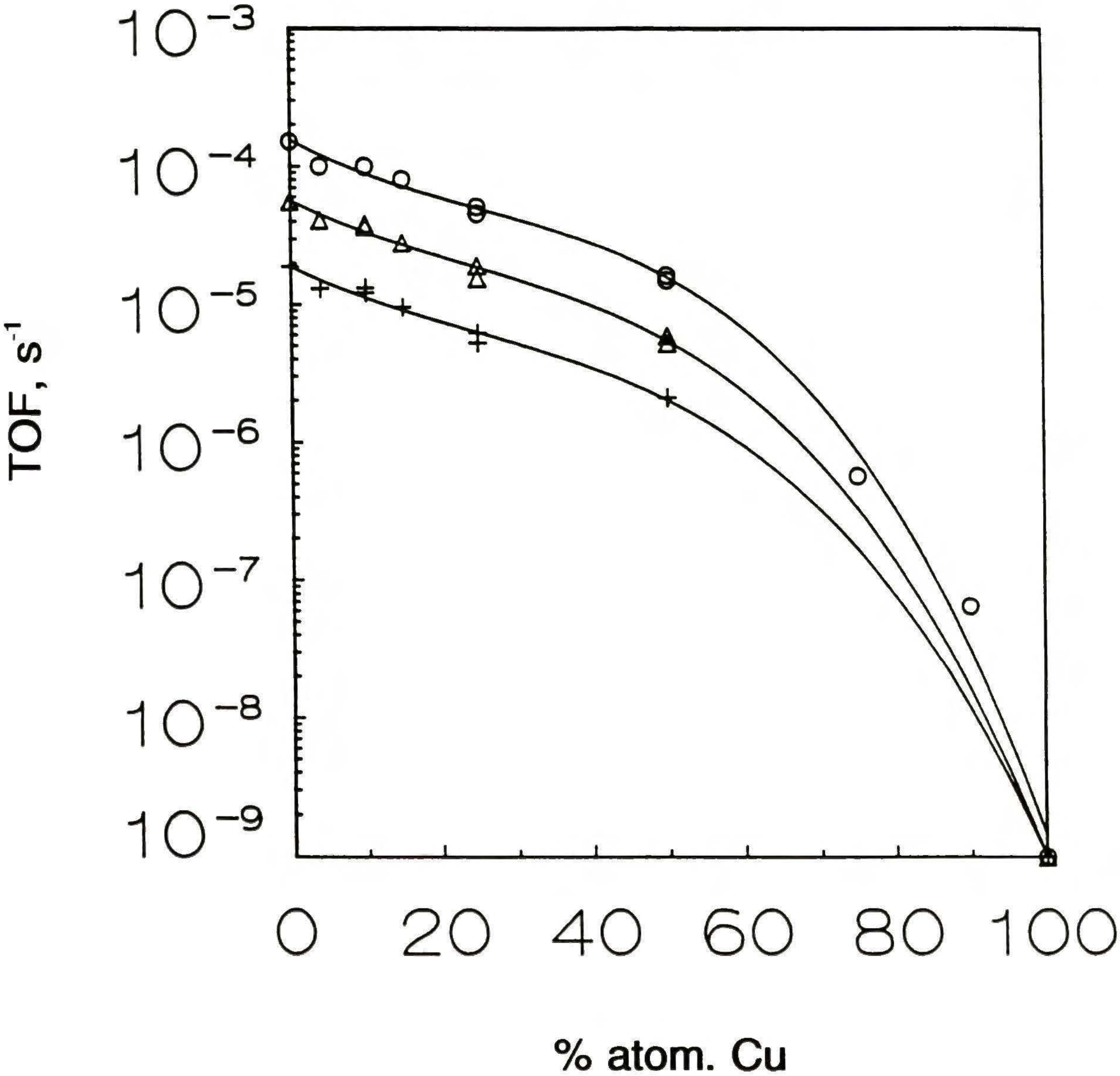
Konwersja neopentanu na proszkach Pd i Pd-Au:

początkowe szybkości reakcji i rozkłady produktów

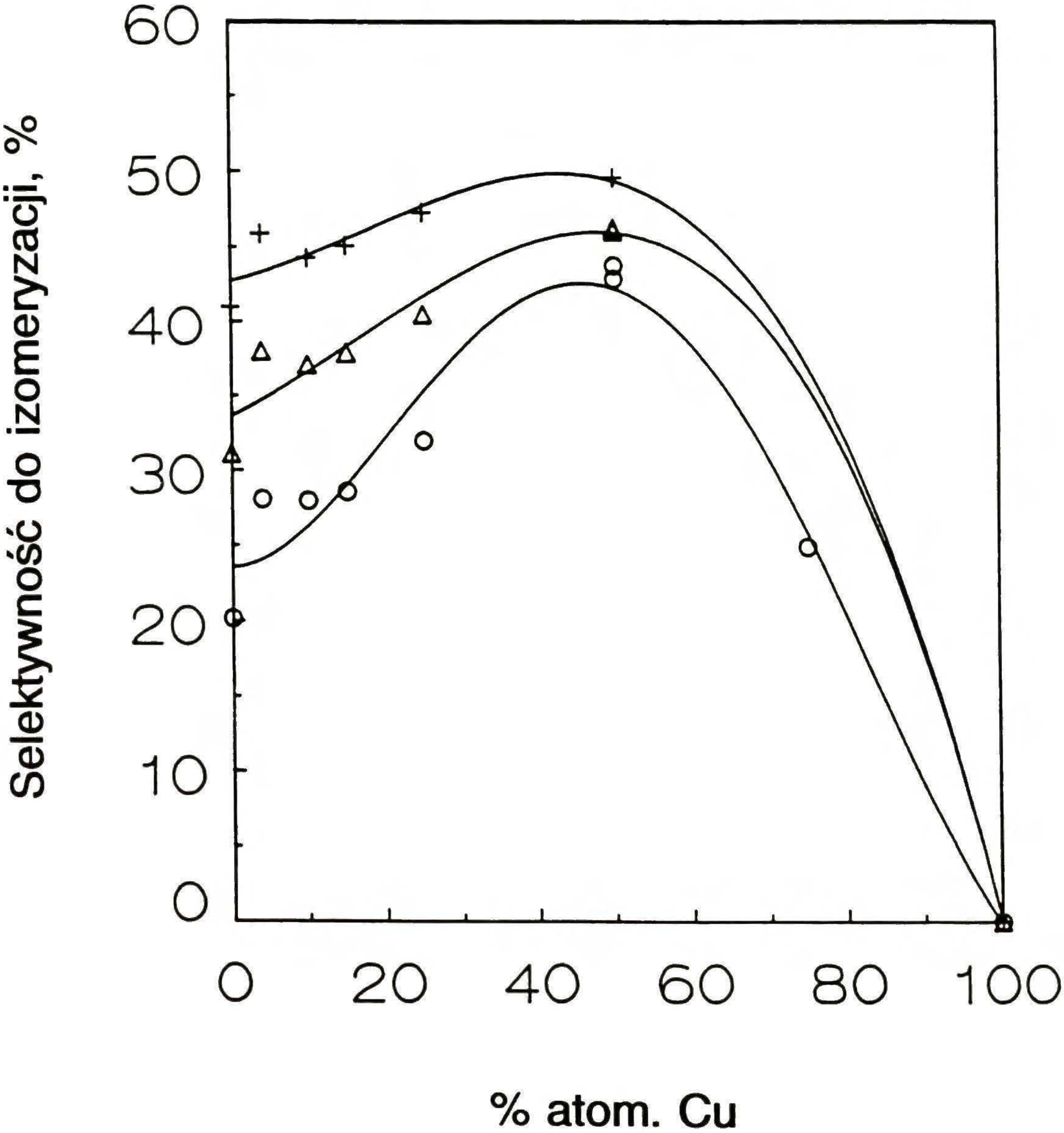
Skład	Temperat. reakcji °C	Początkowy rozkład produktów, %[a]					Początkowa szybkość reakcji[b]
		Me	Et	Pr	iB	iP+nP	
Pd100	270	14.8	0.9	0.7	50.1	33.4	1.75
	280	13.2	0.4	-	50.9	35.5	6.64
	290	13.6	0.3	0.3	49.5	36.2	22.63
	300	13.4	0.4	0.6	49.2	36.4	74.04
Pd25Au75	280	6.8	0.4	1.6	21.8	69.3	0.34
	290	5.5	-	-	23.3	71.2	0.71
	300	6.4	0.1	0.3	24.5	68.6	1.51
	310	6.4	0.2	0.3	25.5	67.6	3.09
Pd20Au80	330	3.2	0.6	4.1	8.8	83.4	0.15
	350	1.8	-	3.3	11.3	83.6	0.50

[a] Jak w tabelach 15, 16 i 17.

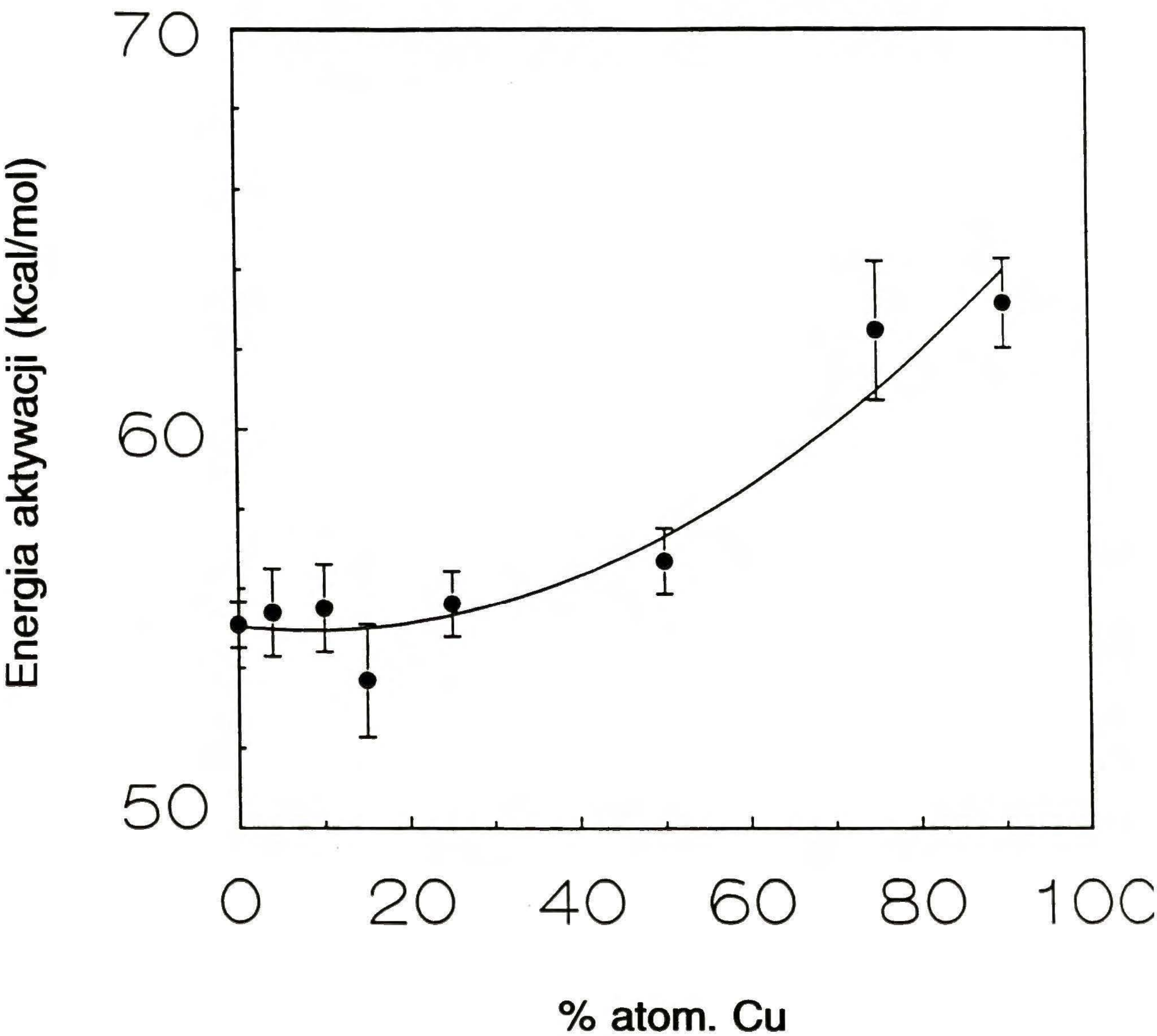
[b] Wyrażona jako 10^{-10} mol * $g_{Pd(lub\ PdAu)}^{-1}$ * s^{-1}.



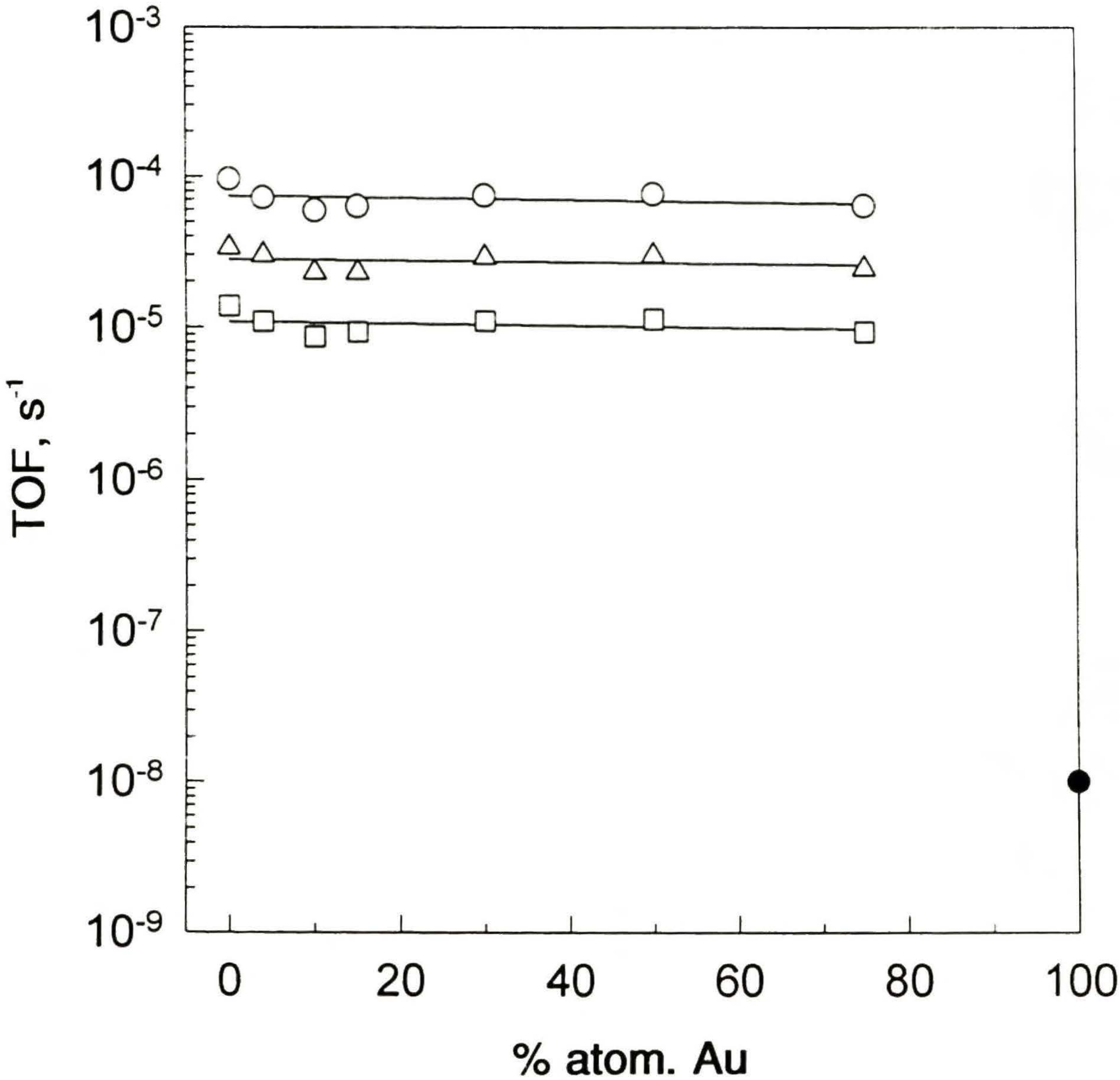
Rys. 32. Aktywność katalityczna (TOF) katalizatorów 2 % wag. Pd-Cu/SiO_2 w konwersji neopentanu w temperaturach 240°C (+), 250°C (Δ) i 260°C (○). W przypadku Pd10Cu90/SiO_2 wartość TOF w 260°C została otrzymana przez ekstrapolację. Dla Cu100/SiO_2 (pomijalna aktywność w 350°C) wartość TOF w tych temperaturach przyjęto jako 10^{-9} (granica detekcji).



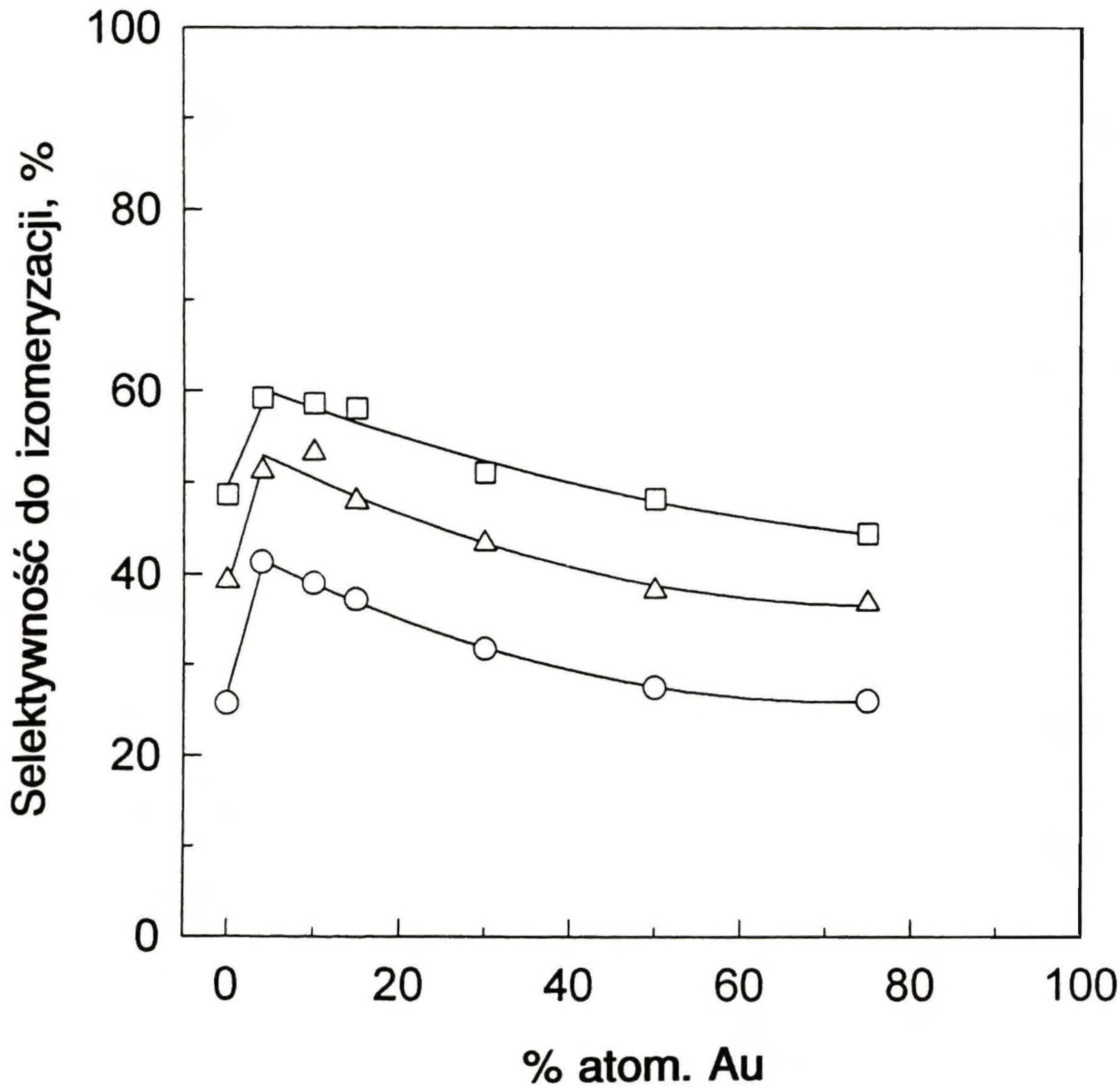
Rys. 33. Selektywność do izomeryzacji w konwersji neopentanu w funkcji składu nominalnego stopu Pd-Cu dla katalizatorów 2 % wag. Pd-Cu/SiO_2 w temperaturach 240°C (+), 250°C (Δ) i 260°C (O).



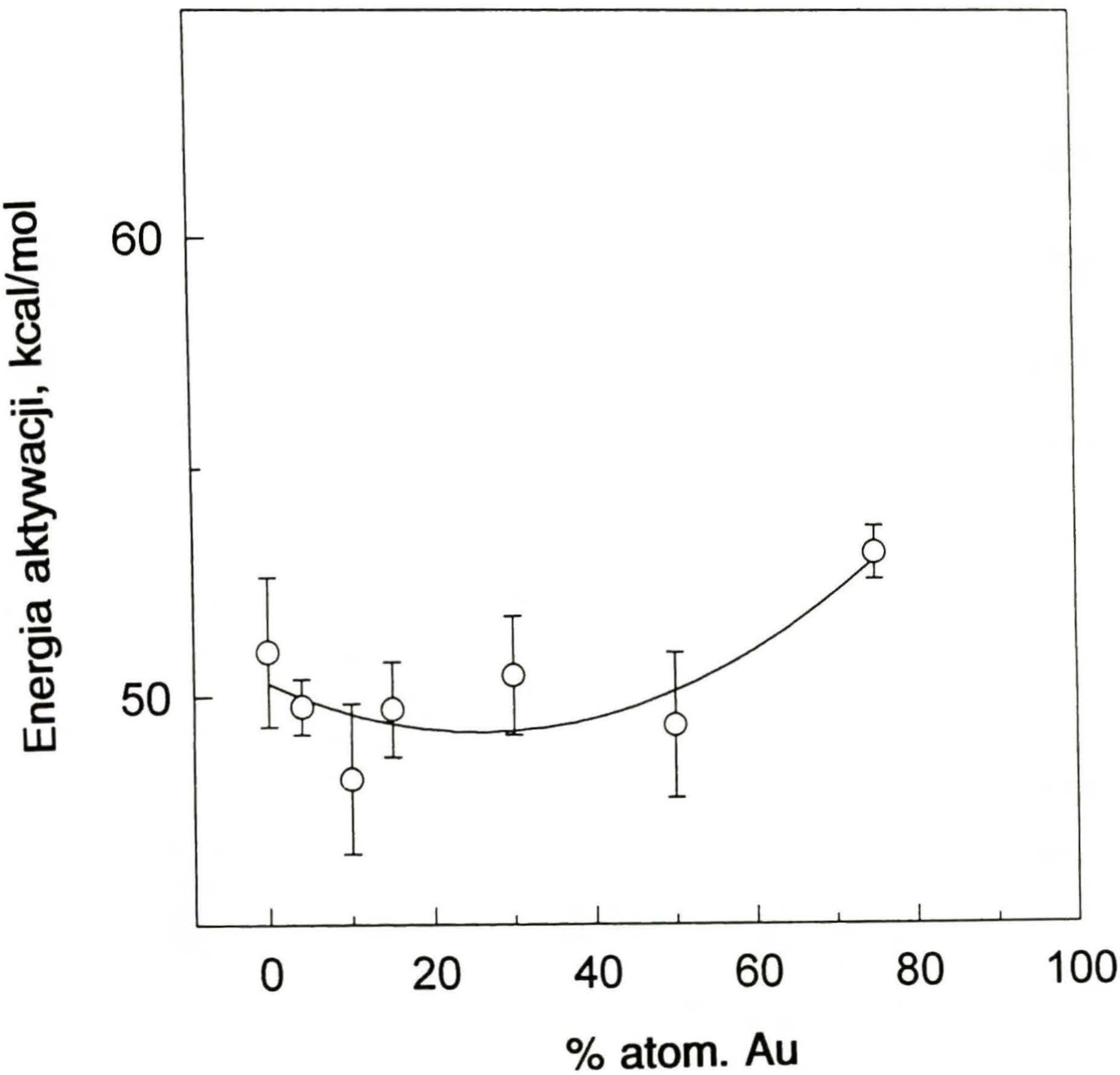
Rys. 34. Energia aktywacji konwersji neopentanu w funkcji składu nominalnego stopu Pd-Cu dla katalizatorów 2 % wag. Pd-Cu/SiO_2.



Rys. 35. Aktywność katalityczna (TOF) 2 % wag. Pd-Au/SiO_2 w konwersji neopentanu w temperaturach 240°C (□), 250°C (Δ) i 260°C (○). Układ 2 % wag. Au100/SiO_2 był nieaktywny w temperaturach poniżej 350°C. Zgrubne oszacowanie wartości TOF dla złota w 250°C ($10^{-8}s^{-1}$) jest przedstawione jako ●. Wszystkie próbki były kalcynowane w 450°C i redukowane w 380°C.



Rys. 36. Selektywność do izomeryzacji w konwersji neopentanu jako funkcja składu nominalnego stopu Pd-Au dla 2 % wag. Pd-Au/SiO_2 w temperaturach: 240°C (□), dla poziomu konwersji 0.05-0.14 %; 250°C (Δ), dla poziomu konwersji 0.11-0.34 %; 260°C (O), dla poziomu konwersji 0.21-0.90%. Warunki przygotowania próbek jak w opisie rys. 35.



Rys. 37. Energia aktywacji konwersji neopentanu jako funkcja składu nominalnego stopu Pd-Au w katalizatorach 2 % wag. Pd-Au/SiO_2. Warunki przygotowania próbek jak w opisie rys. 35.

5.2.6. Badanie konwersji n-heksanu w reżimie przepływowym na katalizatorach Pd-Cu/SiO_2 i Pd-Au/SiO_2

W Tabelach 19 i 20 przedstawiono wyniki badań reakcji n-heksanu z wodorem na układach 2 % wag. Pd-Cu/SiO_2 i Pd-Au/SiO_2.

<u>Tabela 19</u>

Konwersja n-heksanu na katalizatorach 2 wt% Pd-Cu/SiO_2: aktywność katalityczna (TOF) i rozkład produktów.

skład[a]	Temper. reakcji °C	Rozkład produktów, %[b]				ζ^c	M_f[d]	2MP/3MP[e]	TOF, 1/s
		$C_{<6}$	$C_6$is	MCP	cH				
100	259	61.0	39.0	-	-	1.94	16.7	2.87	$1.65*10^{-5}$
	270	47.2	30.7	22.1	-	2.06	10.3	3.64	$3.88*10^{-5}$
	280	40.8	25.9	32.3	1.0	2.16	6.3	4.40	$9.86*10^{-5}$
96	270	43.7	31.1	24.0	1.2	2.04	12.4	4.26	$4.75*10^{-5}$
	280	37.2	27.5	35.3	-	2.00	15.6	4.69	$1.06*10^{-4}$
90	261	44.8	31.8	14.9	8.5	2.16	13.6	4.52	$2.36*10^{-5}$
	271	46.9	27.9	25.2	-	2.09	9.4	5.43	$5.67*10^{-5}$
	280	42.1	26.0	31.9	-	2.07	9.2	5.38	$1.34*10^{-4}$
85	252	57.5	26.8	15.7	-	2.06	14.8	5.19	$1.82*10^{-5}$
	270	47.2	29.9	22.9	-	2.03	14.6	5.60	$1.22*10^{-4}$
75	249	58.4	25.8	15.8	-	2.08	14.6	5.42	$2.19*10^{-5}$
	260	53.4	26.6	20.0	-	2.03	15.7	5.95	$5.94*10^{-5}$
50	261	65.0	35.0	-	-	2.14	10.0	4.88	$1.32*10^{-5}$
	274	49.8	27.4	22.8	-	2.05	13.5	5.79	$5.12*10^{-5}$
	284	45.4	27.6	27.0	-	2.03	12.8	5.08	$1.57*10^{-4}$
25	278	58.7	32.5	8.8	-	2.10	11.8	2.93	$1.86*10^{-5}$
	301	51.0	26.7	22.3	-	2.03	15.0	4.57	$1.28*10^{-4}$
10	279	52.2	47.8	-	-	2.13	10.5	2.05	$2.73*10^{-5}$
	301	49.1	35.0	15.9	-	2.03	16.2	2.83	$1.45*10^{-4}$
0	350	aktywność zerowa							

[a] % atomowy palladu,
[b] $C_{<6}$ = produkty hydrogenolizy, $C_6$is = 2-metylopentan + 3-metylopentan, MCP = metylocyklopentan, cH = cykloheksan,
[c] ζ, współczynnik fragmentacji,
[d] M_f, parametr rozszczepienia,
[e] Stosunek 2-metylopentanu do 3-metylopentanu.

Tabela 20

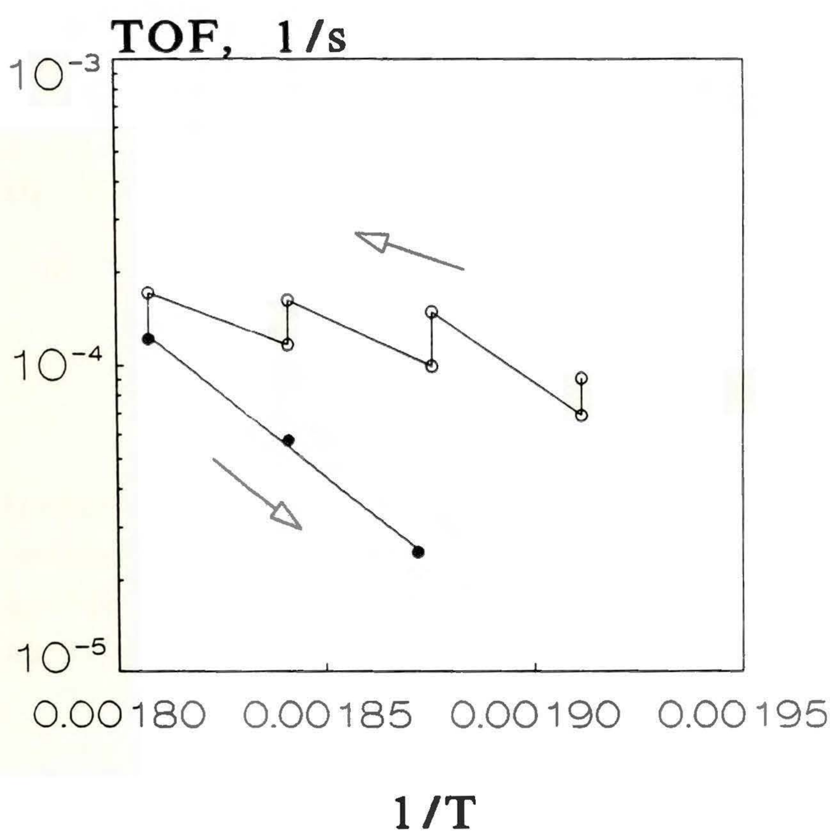
Konwersja n-heksanu na katalizatorach 2 wt% Pd-Au/SiO_2: aktywność katalityczna (TOF) i rozkład produktów.

skład[a]	Temper. reakcji °C	Rozkład produktów, %[b]				ζ^c	M_f^d	2MP/3MP[e]	TOF, 1/s
		$C_{<6}$	$C_6$is	MCP	cH				
100	259	56.2	35.7	8.1	-	2.00	11.9	3.15	$1.25*10^{-5}$
	271	45.3	29.3	25.4	-	2.24	5.97	4.38	$3.68*10^{-5}$
	280	38.9	26.9	34.2	-	2.17	6.74	4.59	$7.70*10^{-5}$
90	261	61.9	19.4	16.1	2.6	2.21	6.54	2.65	$2.48*10^{-5}$
	270	49.3	24.5	23.5	2.7	2.11	7.62	5.12	$5.73*10^{-5}$
	280	46.2	23.0	30.8	-	2.07	7.30	5.07	$1.22*10^{-4}$
85	259	61.6	34.7	-	3.7	2.32	6.34	3.55	$1.53*10^{-5}$
	270	48.3	25.6	24.0	2.1	2.13	7.33	4.59	$4.24*10^{-4}$
	280	44.7	23.9	31.0	0.4	2.07	7.28	4.92	$9.58*10^{-5}$
70	260	54.4	26.4	13.9	5.3	2.03	11.1	4.51	$2.71*10^{-5}$
	270	52.0	24.5	22.6	0.9	2.07	8.49	5.07	$5.66*10^{-5}$
	280	46.5	23.1	29.8	0.6	2.07	7.44	5.30	$1.27*10^{-4}$
50	260	66.8	31.1	-	2.1	2.06	11.6	4.28	$2.10*10^{-5}$
	271	54.4	24.1	21.5	-	2.09	8.03	4.98	$5.45*10^{-5}$
	280	49.4	22.3	28.3	-	2.09	7.16	5.23	$1.21*10^{-4}$
25	259	69.9	30.1	-	-	2.02	14.0	4.58	$2.14*10^{-5}$
	270	57.7	24.7	17.6	-	2.11	8.76	4.88	$5.17*10^{-5}$
	280	51.2	22.7	25.9	-	2.06	9.37	5.33	$1.15*10^{-4}$
0	350	aktywność zerowa							

[a], [b], [c], [d], [e] Jak w Tabeli 19.

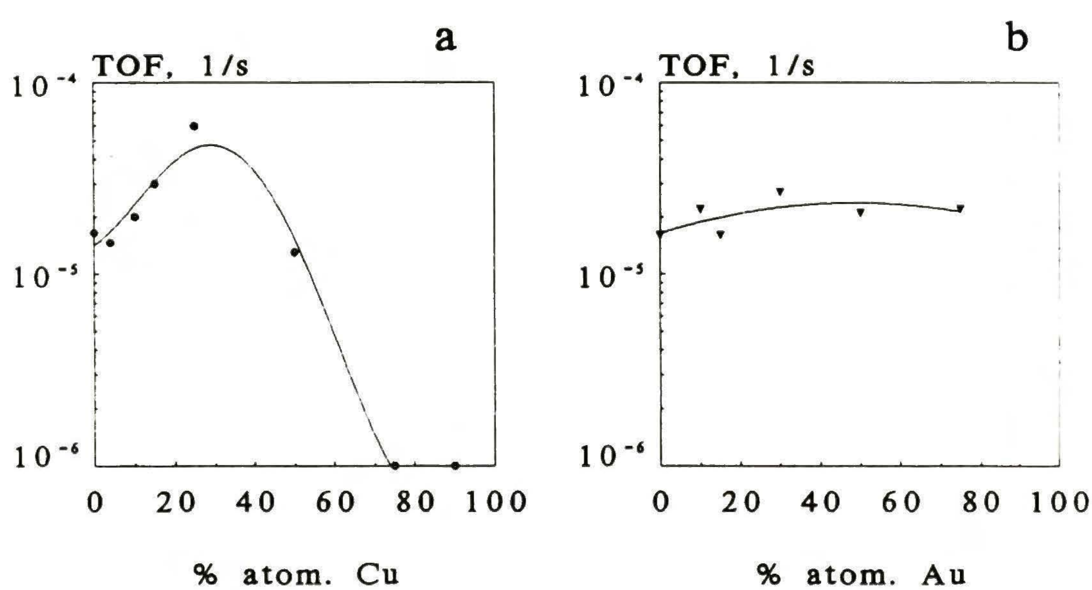
Tabele zawierają dane, zebrane w pomiarach wykonywanych w czasie obniżania temperatury reaktora, a więc dla próbek poddanych działaniu najwyższych temperatur prowadzenia reakcji. W związku z tym przyjmuje się, że zakres samozatruwania powierzchni był stały, określony przez najwyższą temperaturę reakcji.

Aby uniknąć reakcji następczych i ograniczyć samozatruwanie, nie przekraczano całkowitego stopnia konwersji ≈1 %. Jednakże mimo takiej asekuracji samozatruwanie było obserwowane w większości przypadków, jak to wynika z analiz reakcji prowadzonych w tej samej temperaturze przy schładzaniu reaktora. Rys. 38 obrazuje przebieg typowego eksperymentu, przedstawiony jako wykres Arrheniusa. Wynika z niego, że wraz ze wzrostem temperatury ma miejsce postępująca dezaktywacja. W przypadku obniżania temperatury reakcji (powrotu) próbki wykazują stałą aktywność w danej temperaturze.

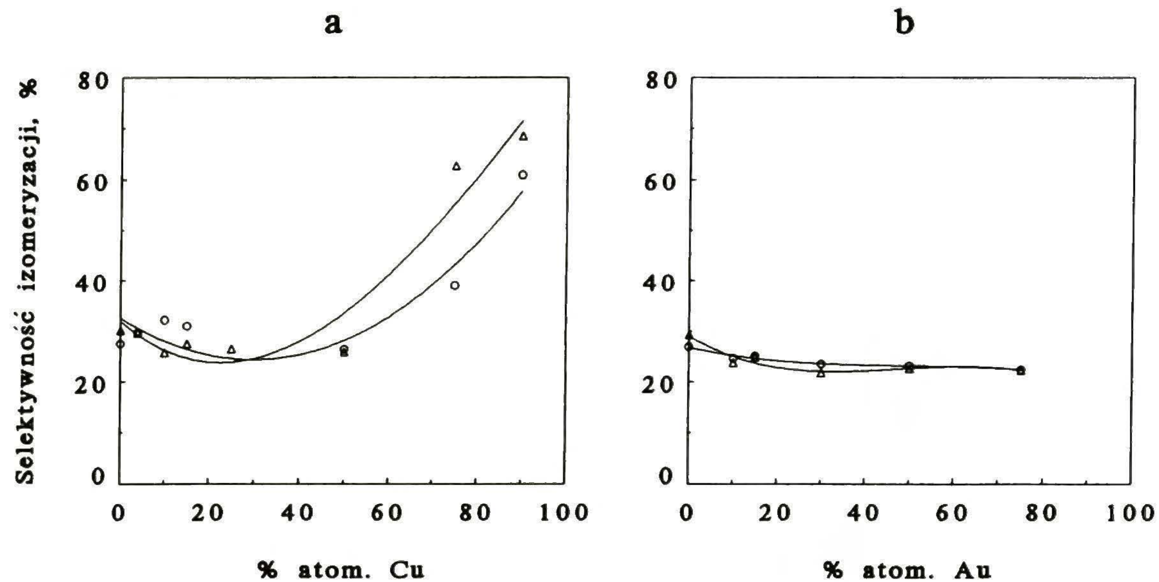


Rys. 38. Wykres Arrheniusa dla reakcji n-heksanu na katalizatorze 2 % wag. $Pd90Au10/SiO_2$. Strzałki pokazują kolejność zbierania punktów eksperymentalnych.

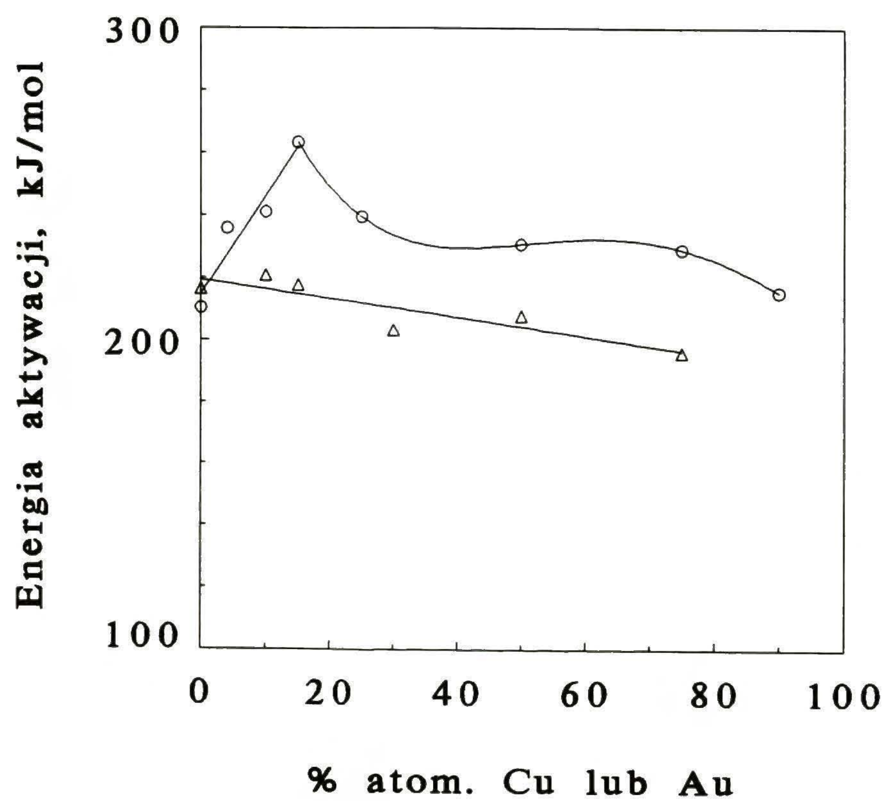
Rys. 39, 40 i 41 przedstawiają zależności aktywności katalitycznej (TOF), selektywności do izomeryzacji oraz energii aktywacji w funkcji składu stopowego dla katalizatorów 2 % wag. Pd-Cu/SiO_2 i 2 % wag. Pd-Au/SiO_2. Natomiast Rys. 42 pokazuje proces dezaktywacji wybranych katalizatorów Pd, Pd-Cu i Pd-Au w trakcie konwersji n-heksanu w 260°C.



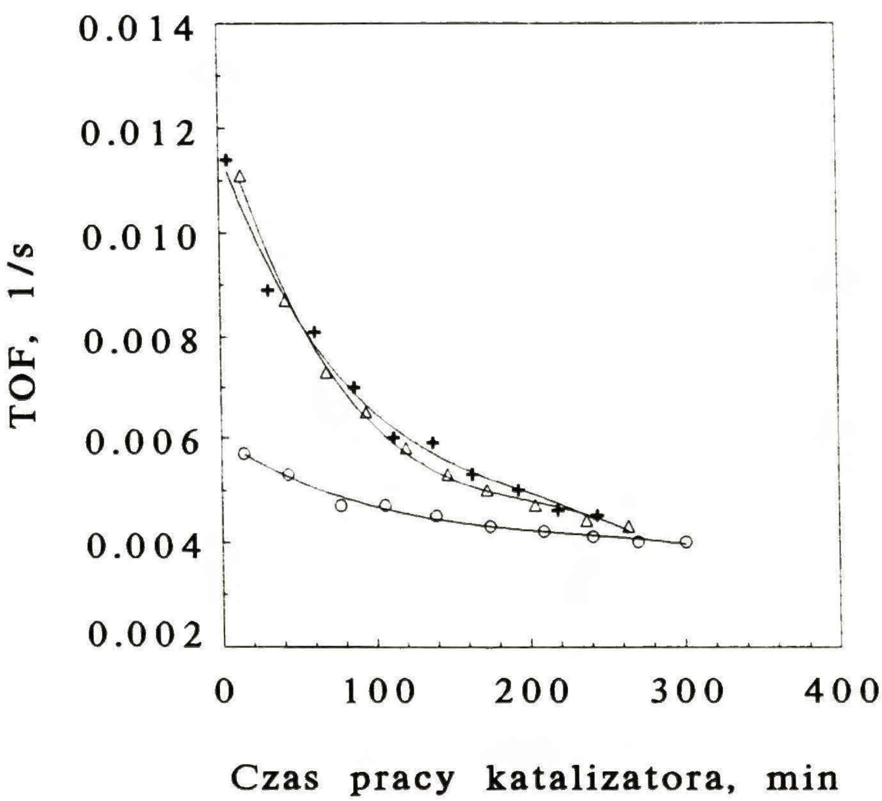
Rys. 39. Aktywność katalityczna (TOF) w funkcji zawartości nominalnej metalu grupy 11 dla konwersji n-heksanu w 260°C; (a) 2 % wag. Pd-Cu/SiO_2, (b) 2 % wag. Pd-Au/SiO_2.



Rys. 40. Selektywność w kierunku tworzenia izomerów n-heksanu (2-metylopentan + 3-metylopentan) jako funkcja zawartości nominalnej metalu grupy 11 w reakcji konwersji n-heksanu: 260°C (Δ) i 270°C (O). (a) - 2 % wag. Pd-Cu/SiO_2, (b) - 2 % wag. Pd-Au/SiO_2.



Rys. 41. Energie aktywacji konwersji n-heksanu dla katalizatorów 2 % wag. Pd-Cu/SiO_2 (○) i 2 % wag. Pd-Au/SiO_2 (Δ)



Rys. 42. Zmiany aktywności katalitycznej (TOF) podczas reakcji n-heksanu z wodorem: (+) - 2 % wag. Pd/SiO_2 ,(○) -2 % wag. $Pd50Cu50/SiO_2$, (Δ) - 2 % wag. $Pd50Au50/SiO_2$.

6. DYSKUSJA

6.1. Wprowadzenie

Ze względu na różny charakter badanych układów bimetalicznych poniższa dyskusja wyników została podzielona na dwie części. W pierwszej omówione zostaną wyniki charakteryzacji układu Pd-Co/SiO_2. Kobalt, metal bardzo aktywny w reakcji hydrogenolizy alkanów, inaczej wpływa na zachowanie katalityczne palladu niż względnie nieaktywne katalitycznie metale grupy 11 (Cu i Au). Po obu częściach dyskusji zostaną podsumowane główne wyniki pracy.

6.2. Charakteryzacja układów Pd-Co/SiO_2 za pomocą użytych metod fizycznych i katalitycznych

6.2.1. TPR i chemisorpcja

Rys. 11 pokazuje, że redukcja wszystkich układów 10 % wag. Pd-Co/SiO_2, z wyjątkiem Co100, jest praktycznie zakończona w temperaturze 380°C. Chociaż katalizator kobaltowy daje pik TPR z maksimum ok. 450°C, to jednak różnicowe widmo TPR (eksperyment TPR wykonany po uprzedniej redukcji katalizatora w 380°C przez 15 lub 2 godziny) nie wykazuje pików, co świadczyłoby o całkowitym zredukowaniu próbki w wyniku długotrwałej redukcji w 380°C. Na podstawie widm TPR otrzymanych dla katalizatorów bimetalicznych trudno jest ocenić, czy ma się do czynienia z dobrze wymieszanymi składnikami stopu już na etapie TPR. Dlatego przyjęto 15 godzin jako czas redukcji katalizatorów w temperaturze 380°C sądząc, że tak ostre traktowanie powinno znacząco ułatwić interdyfuzję obu metalicznych składników. Z drugiej strony seria 1 % wag. Pd-Co/SiO_2 pokazuje całkiem odmienną charakterystykę TPR, przedstawioną na Rys. 10. Tak więc kobalt jest tylko częściowo zredukowany w temperaturach poniżej 800°C. Fakt ten potwierdzają podobne obserwacje dla katalizatorów o niskiej zawartości kobaltu, opublikowane w pracach [84,99]. Ponadto względnie niskie intensywności widm sugerują (w granicach błędu

eksperymentalnego ±5 %), że tylko niewielkie ilości kobaltu są zredukowane w przeciwieństwie do pełnej redukcji palladu. Należy zatem sądzić, że w serii 10 % wag. Pd-Co/SiO_2 faza stopowa Pd-Co jest lepiej zhomogenizowana niż w przypadku próbek 1 % wag. Pd-Co/SiO_2. Dodatkowym potwierdzeniem jest fakt, że negatywny pik TPR, wskazujący na rozkład β-PdH, jest obserwowany tylko dla katalizatorów stopowych serii 1 % wag. Pd-Co/SiO_2, dla których oddziaływanie palladu z kobaltem jest najprawdopodobniej bardzo ograniczone. Ilości chemisorbowanego wodoru na katalizatorach 1 % Pd-Co/SiO_2 były niewielkie w porównaniu z wielkościami dla układów 10 % Pd-Co/SiO_2 (Tabela 4). Ponadto wartości H/M dla serii 1 %-wej zmieniają się liniowo ze wzrostem zawartości kobaltu (Rys. 12). Fakt ten może dodatkowo wskazywać na bardzo słaby stopień oddziaływania palladu z kobaltem.

6.2.2. XRD i XPS

Tabela 4 pokazuje, że dla trzech katalizatorów bimetalicznych 10 % wag. Pd-Co/SiO_2 poszerzenie linii dyfrakcyjnej sugeruje wyższą dyspersję metalu niż wskazywałyby na to dane chemisorpcyjne. Należy zwrócić przy tym uwagę na dobrą zgodność wyników obu metod w przypadku monometalicznych katalizatorów Pd/SiO_2 i Co/SiO_2. W dodatku stałe sieciowe stopów Pd-Co wskazują na obecność faz z deficytem palladu w stosunku do nominalnych składów katalizatorów. Należy sądzić, że obserwowane nadmiernie poszerzone profile XRD nie są wynikiem obecności mieszaniny krystalitów stopu różniących się składem fazowym, ale raczej odzwierciedleniem sytuacji, w której względnie cienka warstwa fazy bogatszej w pallad (źle widzialna metodą XRD) otacza jądro bogatsze w kobalt (dobrze widzialne metodą XRD). Wzbogacenie powierzchni w pallad jest zgodne z teorią segregacji stopowej [22], opartej na entalpiach parowania czystych pierwiastków (90 kcal/mol dla Pd, 102.4 kcal/mol dla kobaltu). Wyniki Deesa i Poneca [100] otrzymane dla 5 % wag. Pt-Co/SiO_2 są w zgodności z rezultatami niniejszej pracy. W opublikowanych przez nich dyfraktogramach pewna ilość kobaltu była "niewidoczna", ponieważ refleksy XRD przesunęły się w kierunku

charakterystycznym dla faz bogatszych w platynę. Chociaż Dees i Ponec przedstawiają różne możliwe interpretacje swoich wyników, wzbogacenie powierzchni w kobalt wydaje się stanowić racjonalne wyjaśnienie (entalpia parowania dla Pt wynosi 135 kcal/mol [22]). Ponieważ zawartość metalu, rodzaj nośnika, preparatyka i metody pretraktowania użyte przez Deesa i Poneca są podobne do stosowanych w niniejszej pracy, można uważać ich wyniki za komplementarne dla obecnie prezentowanych. Należy wykluczyć możliwość tworzenia przez kobalt w Pt-Co/SiO_2 warstwy amorficznej krzemianu kobaltu, niewidzialnej w XRD, ponieważ Co był łatwo wykrywany metodą XRD w katalizatorach Pd-Co/SiO_2. Podsumowanie dyskusji dotyczącej segregacji powierzchniowej w układach bimetalicznych zawierających kobalt jest pokazane w Tabeli 21.

Tabela 21

Segregacja powierzchniowa w stopach zawierających kobalt.

Stop zawierający kobalt	Składnik o wyższej wartości entalpii sublimacji (kcal/mol)	Metal segregujący do powierzchni stopu wg teorii [22]	Doświadczalna weryfikacja
Pt-Co	**Pt** (135) > Co (102.4)	kobalt	Pt-Co/SiO_2 [100]
Pd-Co	**Co** (102.4) > Pd (90)	pallad	obecna praca

Badania XPS potwierdzają możliwość segregacji palladu do powierzchni cząstek stopu w katalizatorach 10 % Pd-Co/SiO_2 (zob. Tabela 5). Dla serii katalizatorów 1 % wag. Pd-Co/SiO_2 wyniki analizy XRD są mniej oczywiste z powodu niskiego stosunku sygnał/szum. Piki XRD nie były dobrze wydzielone z tła i tylko refleks Pd(111) był dobrze rozpoznawalny (zob. Tabela 4). Mogłoby to wskazywać na znacznie słabsze, dla tej serii próbek, oddziaływanie Pd-Co niż w przypadku stopów 10 % wag. Pd-Co/SiO_2.

6.2.3. Reakcja konwersji neopentanu

W Tabelach 6 i 7 zostały przedstawione wyniki katalityczne dla serii 1 % i 10 % wag. Pd-Co/SiO_2. Dla lepszego zobrazowania wyników na Rys. 13 pokazano przebieg zmian aktywności katalitycznej w funkcji składu stopu Pd-Co dla reakcji w

temperaturze 240°C. Z wykresu wynika, że szybkości konwersji neopentanu przechodzą przez wyraźne minima. Przedstawiony został też punkt doświadczalny otrzymany dla mieszaniny mechanicznej (1:1) 10 % wag. Pd/SiO_2 i 10 % wag. Co/SiO_2. Fakt, że aktywność katalityczna tej mieszaniny mechanicznej jest znacznie wyższa niż aktywność stopu $Pd50Co50/SiO_2$ nie jest zaskakujący. Po pierwsze, leży ona (w granicach błędu eksperymentalnego) na teoretycznie obliczonej krzywej aktywności katalitycznej dla mieszanin mechanicznych obu składników metalicznych stopu. Po drugie, fakt ten zdecydowanie pokazuje, że aktywności bimetalicznych katalizatorów $Pd\text{-}Co/SiO_2$ nie wynikają z addytywności, co należy uznać za istotny wynik tej pracy: **reakcja konwersji neopentanu może być stosowana do próbkowania (jako sonda katalityczna) powierzchni nośnikowych układów Pd-Co.** W przypadku katalizatorów 1 %-wych Rys. 13 pokazuje, że punkty eksperymentalne dla próbek bogatych w pallad nie różnią się zasadniczo od odpowiednich danych dla serii 10 % wag. $Pd\text{-}Co/SiO_2$. Mogłoby to wskazywać, że homogeniczność katalizatorów bogatych w pallad z serii 1 % wag. $Pd\text{-}Co/SiO_2$ jest dobra. Jednakże dla katalizatorów z tej serii, bogatych w kobalt, sytuacja ulega zmianie. Kobalt i stopy Pd-Co z dużą zawartością kobaltu są znacznie aktywniejsze od swych odpowiedników z serii 10 % wag. $Pd\text{-}Co/SiO_2$. Dla monometalicznych katalizatorów kobaltowych stosunek $TOF_{1\%}/TOF_{10\%}$ wynosi ok. 20÷30. Można przypuszczać, że jest to wynikiem rachunkowego przeszacowania $TOF_{1\%Co}$, spowodowanego niedoszacowaniem dyspersji kobaltu. Uzasadnieniem dla takiego wniosku może być praca Reuela i Bartholomew [84], którzy stwierdzili, że chemisorpcja wodoru tylko częściowo odmiareczkowuje kobalt w układach Co/nośnik o małej zawartości kobaltu. Powodem tego może też być niepełna redukcja kobaltu w katalizatorze 1 % wag. Co/SiO_2, na co wskazują badania TPR omówione w części 5.1.1.

Zmiany selektywności wraz ze zmianą składu stopu Pd-Co są bardziej znaczące, co przedstawia Rys. 14. Układ $Co100/SiO_2$ nie przejawia własności izomeryzacyjnych (wyłącznie kraking), natomiast dla stopów Pd-Co istnieje maksimum selektywności. Na Rys. 14a przedstawiono porównanie selektywności konwersji

neopentanu do izomeryzacji w temperaturze 240°C, dla obu serii układów Pd-Co/SiO_2 i mieszaniny mechanicznej (1:1) 10 % wag. Pd/SiO_2 i 10 % wag. Co/SiO_2. W przypadku serii 10 % wag. Pd-Co/SiO_2 wszystkie próbki bimetaliczne wykazywały selektywność w kierunku izomeryzacji większą niż Pd100/SiO_2. Z drugiej strony, w serii 1 % wag. Pd-Co/SiO_2, próbki bimetaliczne bogate w pallad (≤50 % at. Co) przejawiały selektywność do izomeryzacji zbliżoną do czystego palladu. Względnie wysokie selektywności do izomeryzacji w przypadku tych układów mogą być wyjaśnione większym wkładem palladu w selektywność, wynikającym z wyższej dyspersji metalu (w porównaniu do kobaltu, zob. Tabela 4). Należy podkreślić, że stopy bogate w kobalt z serii 10 % wag. Pd-Co/SiO_2 wykazują wyższą selektywność (nawet w stosunku do czystego Pd) niż ich odpowiedniki z serii 1 % wag. Pd-Co/SiO_2. Może to być spowodowane lepszym oddziaływaniem obu składników w tych próbkach, a także pewnym wzbogaceniem powierzchni w pallad. Ponownie należy podkreślić, że punkt doświadczalny dla mieszaniny mechanicznej katalizatorów 10 % wag. Pd/SiO_2 i 10 % wag. Co/SiO_2 znajduje się daleko od poziomu selektywności wykazywanego przez dobrze wymieszane stopy Pd-Co. Rys. 14 przedstawia także hipotetyczną krzywą selektywności dla mieszanin mechanicznych 10 % wag. Pd/SiO_2 i 10 % wag. Co/SiO_2. Z tego wykresu wynika uszeregowanie katalizatorów bimetalicznych Pd-Co pod względem poziomu selektywności izomeryzacji: 10 % wag. Pd-Co/SiO_2 > hipotetyczna mieszanina mechaniczna 10 % wag. Pd/SiO_2 i 10 % wag. Co/SiO_2 > wartość eksperymentalna dla mechanicznej mieszaniny (1:1) 10 % wag. Pd/SiO_2 i 10 % wag. Co/SiO_2. O ile pierwsza część tej sekwencji jest uzasadniona przez synergetyczny efekt stopowania, o tyle druga wymaga pewnego wyjaśnienia. Należy sądzić, że tak niska selektywność izomeryzacji, otrzymana eksperymentalnie dla mieszaniny mechanicznej, jest spowodowana wzrostem hydrogenolizy kosztem izomeryzacji. Izopentan (produkt izomeryzacji) jest znacznie bardziej reaktywny na powierzchniach metalicznych niż neopentan (substrat), zwłaszcza w sytuacji kiedy może zachodzić hydrogenoliza. Zatem duży spadek izomeryzacji mogła spowodować wtórna hydrogenoliza izopentanu na sąsiadujących z palladem centrach kobaltowych. Stąd różnica w selektywności

izomeryzacji między dobrze i słabo wymieszanymi stopami Pd-Co powinna być rozumiana jako wynik działania dwóch efektów: synergetycznego w przypadku pierwotnej izomeryzacji i zahamowania wtórnej hydrogenolizy (wskutek nieobecności sąsiadujących centrów kobaltowych w dobrze zhomogenizowanych stopach). Jak stwierdzono wcześniej, kobalt nie wykazuje żadnych własności izomeryzacyjnych, ale jest bardzo aktywny w reakcjach hydrogenolizy. Daje to możliwość charakteryzowania stopów Pd-Co na podstawie śledzenia zmian współczynnika fragmentacji, ζ, w funkcji zmian w składzie stopu. Wartość ζ dla katalizatora $Co100/SiO_2$ wzrasta gwałtownie do $\zeta = 5$ ze wzrostem stopnia przereagowania, podczas gdy dla palladu pozostaje równa ok. 2 w szerokim zakresie konwersji [101]. Wartości ζ, przedstawione na Rys. 16 wskazują na dominację "pojedynczej hydrogenolizy" ($\zeta \approx 2$) w raczej szerokim zakresie składów stopu (większość cząsteczek substratu rozpada się tylko na dwa fragmenty), co odpowiada "palladowemu" w charakterze zachowaniu się obu serii katalizatorów. Wnioski te potwierdzają wcześniejsze konkluzje wyciągnięte na podstawie wyników reakcji izomeryzacji dla układów $Pd-Co/SiO_2$. Podsumowując tę część dyskusji należy stwierdzić, że zarówno badania metodami fizycznymi jak i charakterystyka katalityczna układów $Pd-Co/SiO_2$ wskazują na wzbogacenie powierzchni w pallad w całym zakresie; niemniej kobalt wywiera specjalny wpływ na własności katalityczne. Konwersja neopentanu z wodorem (izomeryzacja i hydrogenoliza) może więc stanowić wygodną metodę próbkowania powierzchni nośnikowych stopów Pd-Co, mimo że powód występowania efektu synergetycznego w selektywności izomeryzacji na stopach Pd-Co nie jest jasny. W interpretacji wyników konwersji heksanu na $Pt-Co/Al_2O_3$ [102] sugerowano występowanie efektu elektronowego.

6.2.4. Reakcja konwersji n-heksanu i metylocyklopentanu z wodorem

Na Rys. 18 przedstawione są zmiany aktywności katalitycznej układów 10 % wag. $Pd-Co/SiO_2$ w konwersji n-heksanu. Aktywność katalityczna $Co100/SiO_2$ w temperaturze 260°C jest o dwa rzędy

wielkości wyższa od aktywności $Pd100/SiO_2$ w tej samej temperaturze. Z kolei układ $Pd75Co25/SiO_2$ jest mniej aktywny od $Pd100/SiO_2$. Tak duże zmiany aktywności w funkcji składu stopu dają podstawy do zastosowania konwersji n-heksanu w próbkowaniu powierzchni katalizatorów bimetalicznych Pd-Co. Pojawienie się bowiem wyraźnego ekstremum (maksimum lub/i minimum) własności katalitycznych w zależności od składu stopu pozwala sądzić, że oddziaływania między komponentami stopu prowadzą do uzyskania własności katalitycznych zasadniczo różnych od wykazywanych przez mieszaninę mechaniczną czystych składników. W wyższej temperaturze (320°C) zależność między aktywnością i składem stopu nie jest już tak wyraźna jak w 280°C. Jest to spowodowane znacznie mniejszą pozorną energią aktywacji (E_a) reakcji n-heksanu na $Co100/SiO_2$ niż w przypadku pozostałych katalizatorów $Pd\text{-}Co/SiO_2$ (zob. Tabela 8 i Rys. 19). Fakt ten wskazywałby na samozatruwanie kobaltu przez pozostałości węglowe [100]. Innym możliwym wyjaśnieniem mógłby być wysoki poziom konwersji (ok. 80% w 320°C), przy jakim prowadzono reakcję n-heksanu na $Co100/SiO_2$. Natomiast w przypadku konwersji metylocyklopentanu pozorna energia aktywacji (E_a) dla $Co100/SiO_2$ jest porównywalna z odpowiednimi wartościami dla Pd i stopów Pd-Co, i jest zdecydowanie wyższa niż w przypadku n-heksanu (zob. Tabela 9 i Rys. 20). Należy tu zaznaczyć, że reakcja metylocyklopentanu była badana w niższych temperaturach niż konwersja n-heksanu i przy nieco niższych stopniach przemiany, a więc i mniejszym samozatruwaniu (por. Rys. 17 z Rys. 16 i Tabelę 9 z Tabelą 8).

Z Rys. 21 wynika, że selektywność do hydrogenolizy w konwersji n-heksanu na $Co100/SiO_2$ wynosi praktycznie 100 %, co jest zgodne z wcześniejszymi danymi literaturowymi [95,100,103]. Poziom selektywności do hydrogenolizy pozostaje wysoki dla dwóch stopów bogatych w kobalt, natomiast ulega prawie dwukrotnemu obniżeniu przy przejściu od stopu $Pd50Co50/SiO_2$ do $Pd75Co25/SiO_2$. Za wysoki stopień fragmentacji na katalizatorze $Pd25Co75/SiO_2$ może być odpowiedzialne znaczne stężenie sąsiadujących ze sobą atomów kobaltu na powierzchni katalizatora. Natomiast wysoka selektywność do hydrogenolizy dla $Pd50Co50/SiO_2$ jest wynikiem raczej nieoczekiwanym w porównaniu z wynikami otrzymanymi dla tej

samej serii katalizatorów w konwersji neopentanu. W przypadku reakcji neopentanu, chociaż selektywność do hydrogenolizy dla układu Co100/SiO2 wynosiła prawie 100 %, to jego stopowanie z palladem powodowało wyjątkowo duży wzrost selektywności izomeryzacji (>60%). Ta różnica pomiędzy reaktywnością neopentanu i n-heksanu na powierzchni stopów Pd-Co wynika zapewne z odmiennego sposobu aktywacji tych dwóch cząsteczek. Neopentan jest "cząsteczką-archetypem" dla adsorpcji w formie $\alpha\gamma$ (zob. str. 30), [104]; jego hydrogenoliza przebiega przez etap związków pośrednich, trójądsorbowanych na centrach składających się z trzech atomów [105]. Ten typ hydrogenolizy ma wyższą barierę aktywacji niż wtedy, gdy możliwa jest adsorpcja $\alpha\beta\gamma$, która ma miejsce w przypadku n-heksanu [95]. Adsorpcja $\alpha\beta\gamma$ jest możliwa także na centrach dwuatomowych [95]. Jest oczywiste, że ilość sąsiadujących centrów zawierających trzy atomy Co maleje znacznie szybciej wskutek stopowania kobaltu z palladem niż ilość dwuatomowych centrów kobaltowych [19]. Zatem porównanie wyników konwersji neopentanu i n-heksanu prowadzi do wniosku, że wysoka selektywność do izomeryzacji dla neopentanu ma związek przede wszystkim z występowaniem efektu geometrycznego (por. str. 125).

Rys. 22 pokazuje, że stosunek produktów hydrogenolizy do produktów nasyconych C_6 zmienia się silnie ze składem stopu, przy czym zależność ta jest bardziej monotoniczna niż dla selektywności do hydrogenolizy w funkcji składu stopu Pd-Co (Rys. 21a). Aktywne powierzchniowe związki pośrednie z n-heksanu mogą posiadać strukturę π-kompleksu, co raczej ma miejsce w przypadku katalizatorów palladowych niż innych metali [96].

Rys. 23a przedstawia związek pomiędzy współczynnikiem fragmentacji ζ a składem stopu Pd-Co. Głęboka hydrogenoliza prowadzi do prawie całkowitego rozpadu n-heksanu na cząsteczki metanu wobec Co100/SiO_2, w przeciwieństwie do stopniowego (pojedynczego) rozpadu wiązań C-C na Pd100/SiO_2. Jest to w zgodzie z danymi literaturowymi dotyczącymi hydrogenolitycznych własności palladu i kobaltu [94,95]. Pallad należy do metali, na których zachodzi pojedyncza hydrogenoliza (rozpad cząsteczki

węglowodoru na dwa fragmenty). Z kolei w przypadku kobaltu następuje raczej wielokrotne pękanie wyjściowej cząsteczki podczas jej przebywania na powierzchni niż readsorpcja i ponowne rozerwanie wiązania. Zatem wyższe stopnie konwersji n-heksanu w stosunku do metylocyklopentanu mogą nie wpływać zasadniczo na wartość wielokrotności rozszczepienia.

$Pd75Co25/SiO_2$ zachowuje się pod tym względem tak jak Pd, podczas gdy dwa pozostałe stopy wykazują zachowanie pośrednie. Biorąc pod uwagę, że kobalt jest o dwa rzędy wielkości aktywniejszy od palladu, można argumentować, że zdolność do tworzenia π-kompleksu jest nadal zachowana dla tego stopu. Zmiany ζ wraz z dalszym wzrostem zawartości kobaltu wskazują na znaczące oddziaływanie pomiędzy Co i Pd, a kompleksy powierzchniowe w reakcji n-heksanu nie zachowują już charakteru π-kompleksu. Inaczej dominująca rola kobaltu (wyższe wartości ζ) byłaby widziana w szerokim zakresie składów próbek bimetalicznych.

Rys. 23b przedstawia zmiany M_f, innego parametru służącego do charakteryzowania hydrogenolizy. Z reguły wnioski wyciągnięte na jego podstawie dobrze zgadzają się z tymi, do których dochodzi się analizując parametr ζ. Dla czystego kobaltu wartość $M_f < 1$ wskazuje na wielokrotne rozszczepienie cząsteczki, w dobrej zgodności z danymi literaturowymi [94,100]. Jednakże dla czystego palladu, $M_f \gg 1$ wskazuje na stopniową hydrogenolizę z przypadkowym (lub wewnętrznym) rozpadem. Dotychczas pallad był uważany za selektywny katalizator demetylacji [61,103,106-109]. Ta sprzeczność może być wyjaśniona faktem prowadzenia reakcji n-heksanu w stosunkowo niskich temperaturach (280÷320°C). W tych warunkach przeważa pojedyncze pękanie cząsteczki alkanu [94,95,101]. Nawet, jeśli rozpad zachodzi głównie w pozycji terminalnej [107,109], ilość innych fragmentów jest porównywalna z ilością metanu i wartość M_f odzwierciedla stan, w którym powtórna demetylacja jest nadal do pominięcia. Taka sytuacja ma też miejsce dla $Pd75Co25/SiO_2$. Ulega ona gwałtownej zmianie dla stopów $Pd50Co50/SiO_2$ i $Pd25Co75/SiO_2$, kiedy wartość M_f bliska jedności wskazuje na rozpad wiązania C-C głównie w pozycji terminalnej (zob. Rys. 23b). W obszarze hydrogenolizy pojedynczego wiązania C-C ($Pd100/SiO_2$ i $Pd75Co25/SiO_2$), wartość

M_f spada z 10.5 do 4.5 przy wzroście temperatury od 280 do 320°C. W dodatkowym eksperymencie, przeprowadzonym w 340°C, otrzymano jeszcze niższą wartość, a mianowicie 2.95. Takie zmiany M_f z temperaturą wskazują na odmienne energie aktywacji hydrogenolizy różnych wiązań C-C w cząsteczce n-heksanu (wyższa energia aktywacji dla rozpadu terminalnego, co powoduje, że jest on osiągany stopniowo wraz ze wzrostem temperatury). Inną sytuację (wyższa energia aktywacji dla rozpadu wiązania C-C wewnątrz łańcucha) opisano dla katalizatorów platynowych [61]. Należy sądzić, że zarówno ζ jak i M_f mogą odgrywać rolę wygodnych parametrów typu "fingerprint", służących do badania powierzchni stopów Pd-Co.

Rys. 24 przedstawia selektywności różnych reakcji w przemianie metylocyklopentanu na katalizatorach 10 % wag. Pd-Co/SiO_2. Zależność między selektywnością fragmentacji a składem stopu (Rys. 25a) jest podobna do zależności otrzymanej dla reakcji n-heksanu (Rys. 21a). Jedyną ważną różnicą jest prawie zupełny brak produktów fragmentacji w przypadku Pd100/SiO_2 (przeciwnie niż w reakcji n-heksanu). Podobne w charakterze są też reakcje izomeryzacji n-heksanu (Rys. 21b) i otwarcia pierścienia metylocyklopentanu (Rys. 24b). Można zatem sądzić, że reakcja izomeryzacji n-heksanu zachodzi według mechanizmu cyklicznego (zob. str. 31). Zależność między stosunkiem 2MP/3MP i zawartością kobaltu w stopie potwierdza ten wniosek (Rys. 25). Chociaż konwersja n-heksanu daje nieco wyższe wartości 2MP/3MP niż reakcja metylocyklopentanu, należy pamiętać o zależności od temperatury pozycji, w której otwiera się pierścień 5-członowy [98,110]; w niniejszej pracy te dwie reakcje były prowadzone w różnych temperaturach. Niemniej obecność w obu przypadkach maksimum przy 75 % at. Co w stopie jest warta podkreślenia. W przypadku konwersji n-heksanu punkt dla czystego kobaltu jest pominięty (Rys. 25a), gdyż ilości powstających izomerów C_6 były zbyt małe, aby obliczyć sensowną wartość stosunku 2MP/3MP. Należy pamiętać, że kobalt nie wykazuje żadnej specjalnej aktywności w reakcji otwarcia pierścienia, prowadzącej do powstawania głównie alkanów C_6, bez ich wyraźnej fragmentacji [94].

Zastosowana do charakteryzacji katalizatorów stopowych 10 % wag. Pd-Co/SiO_2, konwersja neopentanu wykazała istnienie efektu synergetycznego w tych układach: trzy stopy Pd-Co (o zawartości 25, 50 i 75 % Co) były selektywniejsze w kierunku izomeryzacji niż czysty pallad. Fakt ten wskazywał na znaczące oddziaływanie między dwoma metalicznymi składnikami stopów. Jednak obserwowany poziom selektywności nie różnicował w znaczący sposób tych układów. Należy także zwrócić uwagę, że pallad był uważany przez niektórych autorów za nieaktywny w izomeryzacji neopentanu [61]. Stąd zastosowanie konwersji n-heksanu i metylocyklopentanu wydawało się konieczne dla pogłębionej charakteryzacji układów Pd-Co/SiO_2. Do analizy wyników tych reakcji zastosowano kilka parametrów typu "fingerprint", a mianowicie: selektywność do hydrogenolizy (Rys. 21a i 24a), selektywność do izomeryzacji (Rys. 21b), współczynnik fragmentacji, ζ (Rys. 23a), parametr rozszczepienia, M_f (Rys. 23b) i stosunek 2MP/3MP (Rys. 25). Wszystkie one pokazują, że oddziaływanie pomiędzy dwoma składnikami metalicznymi stopu wykracza poza efekt zmieszania mechanicznego.

6.3. Charakteryzacja układów Pd-Cu/SiO_2 i Pd-Au/SiO_2 za pomocą użytych metod fizycznych i katalitycznych

6.3.1. Układy Pd-Cu/SiO_2

Rentgenowskie profile dyfrakcyjne dwóch próbek o napełnieniu metalem 10 % wag. wykazują obecność tylko jednej fazy : 100 % Pd w przypadku układu Pd100/SiO_2 i 85 % at. Pd - 15 % at. Cu w przypadku układu Pd75Cu25/SiO_2 (Rys. 29). Analiza fazowa pokazuje pewien deficyt Cu, co sugeruje, że pewna część miedzi (jako faza quasi-amorficzna) jest odseparowana od materiału zidentyfikowanego rentgenograficznie. Biorąc pod uwagę maksymalny błąd analizy rentgenowskiej, wspomniana różnica w składzie (Pd75Cu25 wobec Pd85Cu15) nie jest zbyt duża i jeśli rzeczywiście część materiału bogatego w Cu znajduje się w fazie amorficznej, to ilość tej fazy jest raczej niewielka. W tym kontekście należy

zacytować badania Leona y Leona i Vannice'a [82], którzy stwierdzili metodą XRD obecność fazy Cu (lub bogatej w Cu) w próbce katalizatora Pd(2.48 % wag.)-Cu/SiO_2. Dotyczyło to fazy objętościowej, bogatej w miedź (krystality >15nm), współistniejącej z mniej wyraźnie widocznymi w XRD jednorodnymi cząstkami stopu Pd-Cu. Jednakże w przypadku niniejszej pracy o obecności fazy bogatszej w miedź można wnioskować wyłącznie na podstawie bilansu masowego. Należy też podkreślić, że faza ta nie jest wykrywana za pomocą dyfrakcji promieni X, co sugeruje jej wysoką dyspersję. Dlatego fakt ten stoi w sprzeczności z obserwacjami Leona y Leona i Vannice'a [82]. Możliwość, że "niewidzialność" fazy bogatej w Cu jest spowodowana przez jej utlenienie należy odrzucić z uwagi na fakt prowadzenia badań XRD *in situ*, w specjalnej kamerze, po redukcji w wodorze. Zatem obecność fazy wzbogaconej w miedź, współistniejącej z cząstkami stopu wzbogaconymi w pallad (wykrywalnymi metodą dyfrakcji rentgenowskiej) jest możliwa, ale jak zaznaczono wcześniej, jej ilość jest nieznaczna.

Badania chemisorpcji wodoru (i tlenku węgla) na stopach Pd-Cu/SiO_2 [82] pokazały, że wodór adsorbuje się w sposób nieodwracalny tylko na centrach palladowych (stechiometria 1:1), podczas gdy pewna jego ilość adsorbuje się odwracalnie na miedzi (wskutek spilloveru z Pd). Dodatkowo dla stopów bogatych w pallad pewna część wodoru wbudowuje się odwracalnie do wnętrza fazy, tworząc wodorek palladu. W eksperymentach przeprowadzonych w niniejszej pracy dla katalizatorów serii 2 % wag. Pd-Cu/SiO_2, chemisorpcja wodoru i tlenku węgla była badana w układzie impulsowym, tak więc mierzono tylko ilość nieodwracalnie adsorbującego się gazu. Tabela 10 pokazuje, że cała seria katalizatorów 2 % wag. Pd-Cu/SiO_2 może być podzielona na dwie klasy: pierwszą, grupującą próbki bogatsze w pallad, charakteryzujące się wysoką dyspersją Pd (rozmiar cząstek Pd ok. 2 nm) oraz drugą - próbek o zawartości miedzi $\geq$ 50 % at., dla których rozmiar cząstek Pd oscyluje wokół 4 nm. Należy więc oczekiwać zwiększonego spiekania próbek bogatych w miedź, biorąc pod uwagę fakt, że temperatura topnienia dla miedzi (1083°C) jest

niższa niż dla palladu (1552°C). Zastosowane w pracy warunki redukcji katalizatorów (380°C przez 15 godzin) spowodowały większe zmiany w próbkach z przewagą miedzi w składzie. Taki wynik wskazywałby na intensywne oddziaływanie pomiędzy Cu i Pd, ponieważ w przeciwnym razie (gdyby cząstki palladu i miedzi były rozdzielone) dyspersja palladu nie zmieniałaby się tak bardzo ze wzrostem stężenia miedzi w próbce. Wyniki nieodwracalnej chemisorpcji CO pokazują trend zmian podobnych jak w przypadku chemisorpcji wodoru. Stosunek zaadsorbowanego wodoru do zaadsorbowanego tlenku węgla był nieco niższy od jedności dla większości przypadków.

Wyniki temperaturowo-programowanej redukcji (TPR) próbek serii 2 % wag. Pd-Cu/SiO_2 pokazują, że pełną redukcję wszystkich próbek uzyskuje się poniżej temperatury 300°C (Rys. 26 i 27). Nie obserwowano żadnego rozdzielenia pików w widmach TPR próbek bimetalicznych, mimo iż występuje dosyć duża różnica w redukowalności czystych prekursorów Pd i Cu ($\Delta T > 150°C$). Zatem oddziaływanie pomiędzy dwoma metalami było dostatecznie duże już na etapie prekursorów. Widma TPR dla Pd/SiO_2 i stopów bogatszych w pallad nie pokazują wydzielania się wodoru, które byłoby widziane jako negatywny pik związany z rozkładem fazy β-PdH (tak jak to było obserwowane dla redukcji układów Pd-Co/SiO_2, Rys. 10 i 11). Nieobecność tego piku również potwierdza dobrą mieszalność Pd z Cu w fazie metalicznej.

Tabele 13 i 14 zawierają wyniki badań kinetycznych - reakcji neopentanu z wodorem na katalizatorach 2 i 10 % wag. Pd-Cu/SiO_2. Czysty pallad i stopy z większą zawartością palladu są aktywniejsze od pozostałych próbek. Katalityczna aktywność 2 % Cu/SiO_2 jest zaniedbywalnie niska, conajmniej do temperatury 350°C. Rys. 32 pokazuje raczej monotoniczną zależność pomiędzy aktywnością katalityczną (TOF) a składem stopu. Ponieważ wartości TOF były liczone na jeden powierzchniowy atom palladu, taka relacja wskazuje na znaczący wpływ miedzi, a zatem i istotne oddziaływanie palladu z miedzią (stopowanie). Rys. 33 oraz tabele 13 i 14 pokazują wyższą selektywność do izomeryzacji dla stopów Pd-Cu niż dla czystego Pd (zwłaszcza dla ok. 50% at. Cu).

Obecność efektu synergetycznego ponownie wskazuje na istotne oddziaływanie (powstawanie stopu) palladu z miedzią w katalizatorach Pd-Cu/SiO_2. Jest to zgodne z wcześniej omówionymi wynikami badań rentgenowskich, temperaturowo-programowanej redukcji i chemisorpcji dla tych katalizatorów. Można zatem stwierdzić, że metoda kapilarnej koimpregnacji krzemionki wodnymi roztworami soli palladu i miedzi prowadzi do otrzymania homogenicznych stopów Pd-Cu osadzonych na nośniku.

Porównanie wyników, otrzymanych dla nośnikowych układów Pd-Cu z rezultatami dla filmów Pd-Cu [75] prowadzi do stwierdzenia pewnych różnic pomiędzy cząstkami bimetalicznymi na nośniku i bardzo gładkimi, epitaksjalnie zorientowanymi (111) filmami stopów. Mianowicie, w przypadku Pd-Cu/SiO_2 maksimum aktywności izomeryzacji jest nieco mniej wyraźnie zaznaczone niż dla filmów Pd-Cu (111) i jest przesunięte w kierunku wyższych zawartości miedzi (ok. 50% at. w porównaniu do ok. 10% at. dla filmów). Źródłem tej różnicy może być segregacja powierzchniowa w układzie stopu Pd-Cu. Mimo iż pewne wzbogacenie powierzchni stopu Pd-Cu w miedź jest prawdopodobne [111,112], to jednak zakres segregacji powierzchniowej może być różny w różnych obiektach: w małych cząstkach stopu Pd-Cu na krzemionce (2÷4 nm, Tabela 10) oczekuje się mniejszej segregacji miedzi [25,26] niż w przypadku względnie grubych (≥50 nm), mocno spieczonych filmów Pd-Cu. Należy podkreślić, że dla katalizatorów Pd-Cu/SiO_2 o dużej zawartości miedzi, selektywność do izomeryzacji jest niska, co jest zgodne z wcześniejszymi wynikami de Jongste i Poneca [113] dla konwersji n-pentanu. Wpływ wprowadzenia Cu do Pd nie jest jednoznaczny: początkowo nieduże ilości metalu grupy 11 wydają się rozcieńczać sąsiadujące ze sobą aktywne centra Pd, konieczne dla przebiegu hydrogenolizy [20,64]. W takiej sytuacji izomeryzacja, która nie wymaga dużych zespołów atomów Pd, może przeważać. Dla stopów bogatszych w miedź, kiedy udział palladu jest mały, Cu nie odgrywa roli inertnego "rozcieńczalnika". Natomiast w połączeniu z powierzchniowymi atomami palladu tworzy mieszane zespoły Pd-Cu, aktywne w reakcji hydrogenolizy neopentanu. W swoich badaniach kinetycznych reakcji uwodorniania benzenu na stopach Pd-Cu

osadzonych na krzemionce [83], Leon y Leon i Vannice stwierdzili, że aktywność katalityczna (TOF) maleje nieliniowo z zawartością miedzi. Autorzy ci postulują, że centrum aktywnym jest zespół składający się z trzech powierzchniowych atomów palladu. Rys. 32 pokazuje, że dla próbek bogatych w pallad aktywność katalityczna Pd-Cu/SiO_2 w konwersji neopentanu tylko nieznacznie maleje z wprowadzaniem miedzi do palladu, natomiast bardzo szybko spada dla próbek o zawartości miedzi $\geq$ 50% at. Możliwe wyjaśnienie takiego charakteru zależności jest przedstawione poniżej. Dla stopów bogatych w pallad względnie stała aktywność może wynikać z dwóch kompensujących się czynników - spadek aktywności spowodowany rozcieńczaniem metalu aktywnego jest kompensowany osłabianiem zbyt mocnego (w przypadku czystego palladu) wiązania kompleksów węglowodorowych (wskutek wprowadzenia metalu nieaktywnego). Jednakże dla próbek z zawartością miedzi $\geq$ 50% at. wyraźny spadek aktywności sugeruje, że zastępowanie atomów Pd przez atomy Cu w mieszanych zespołach drastycznie obniża aktywność w kierunku hydrogenolizy. Zatem wieloatomowe centra palladowe są najaktywniejszymi zespołami dla hydrogenolizy neopentanu, tak jak ma to miejsce w przypadku uwodorniania benzenu [83]. Zależność pomiędzy energią aktywacji i składem stopu Pd-Cu/SiO_2 została przedstawiona na Rys. 34. Widać wzrost energii aktywacji konwersji neopentanu w miarę wzrostu zawartości miedzi w stopie. Wykres nie zawiera punktu dla monometalicznego katalizatora 2 % wag. Cu/SiO_2 z powodu niezwykle niskiej (praktycznie zaniedbywalnej) aktywności tego metalu w konwersji neopentanu.

6.3.2. Układy Pd-Au/SiO_2

Wyniki badań metodą dyfrakcji promieni X katalizatorów 2 i 10 % wag. Pd-Au/SiO_2 dowodzą, że układy te nie są homogeniczne. Na Rys. 30 jest to widoczne dla próbek o zawartości 10 % wag. metalu. Próbka katalizatora 10 % wag. Pd70Au30/SiO_2 (a więc o stosunku atomowym Pd do Au równym 70/30), poddana kalcynacji w 450°C i redukcji wodorem w 380°C przez 15 godzin, daje profil dyfrakcyjny, którego położenie kątowe może być przypisane

obecności fazy *fcc* o stosunku atomowym Pd do Au równym 30/70. Obecność faz w znacznym stopniu wzbogaconych w złoto (w odniesieniu do składu nominalnego) wydaje się być raczej zjawiskiem ogólnym dla preparatów Pd-Au (zob. Tabele 11 i 12). Fakt ten sugeruje, że istnieje również wysoce zdyspergowana faza metaliczna, niewykrywalna metodą dyfrakcji promieniowania rentegenowskiego, która musi być znacznie wzbogacona w pallad (wynika to z bilansu masowego). Możliwość utlenienia fazy bogatej w pallad, wskutek czego byłaby ona niewykrywalna rentgenowsko, należy wykluczyć, gdyż badania XRD (podobnie jak dla katalizatorów Pd-Cu/SiO_2) były prowadzone *in situ* w specjalnej kamerce, w której redukowano próbki w przepływie wodoru. W tej sytuacji pojawia się pytanie, czy pewna ilość złota nie jest wbudowana w tę wysoce zdyspergowaną fazę. Dla tego samego katalizatora, czyli 10 % wag. Pd70Au30/SiO_2, po spieczeniu w 750°C i długotrwałej redukcji w 380°C identyfikuje się w widmie rentgenowskim dwie fazy, co przedstawione jest na Rys. 30 (widmo e, dwa refleksy (220) w położeniu $2\theta \approx 66°$). Pik fazy bogatszej w złoto (ok. 56 % at. Au) jest znacznie intensywniejszy od sygnału fazy bogatszej w pallad (ok. 4 % at. Au). Jest oczywiste, że prażenie w 750°C efektywnie spieka cząstki metalu i powoduje duże zmiany w składzie fazowym. Skład fazy bogatszej w złoto zmienia się z 70 do 56 % at. Au. Mogłoby to sugerować, że pallad z postulowanej wcześniej fazy amorficznej (bogatej w Pd), wbudowuje się w fazę bogatszą w złoto. Jednakże takie wytłumaczenie nie wydaje się być uzasadnione, ponieważ ruchliwość złota w wyższych temperaturach powinna być większa od ruchliwości palladu. Ponadto porównanie integralnych intensywności pików (220), pochodzących od fazy bogatszej w złoto w katalizatorze 10 % wag. Pd70Au30/SiO_2 po zastosowanych pretraktowaniach (Rys. 30, profil d i e), pozwala sądzić o wbudowaniu pewnej części złota do dużych cząstek bogatych w Au. Wniosek ten w połączeniu z faktem pojawienia się drugiej fazy Pd-Au (z zawartością ok. 4 % at. Au) po spiekaniu w 750°C, prowadzi do stwierdzenia, że dla katalizatorów Pd-Au/SiO_2 (poddanych kalcynacji w 450°C i redukcji w 380°C) w ich fazie amorficznej bogatej w Pd, znajduje się pewna ilość złota, której nie można pominąć.

Badania temperaturowo-programowanej redukcji katalizatorów 2 % wag. Pd-Au/SiO_2 pokazują, że redukcja wszystkich próbek jest zasadniczo zakończona poniżej 150°C (Rys. 28). Widmo obserwowane w TPR dla 2 % wag. Au/SiO_2 nie wykazuje żadnego piku, wskazując w ten sposób, że katalizator ten jest już zredukowany przed rozpoczęciem temperaturowo-programowanej redukcji. Piki TPR przedstawione na Rys. 28 posiadają maksima praktycznie w tej samej temperaturze, t.j. ok. 50°C. Sugerowałoby to, że tylko jeden prekursor ulega redukcji. Zatem musi to być wstępnie skalcynowany prekursor palladowy, tym bardziej, że zintegrowane powierzchnie pików TPR są w przybliżeniu proporcjonalne do zawartości palladu w próbkach. W przypadku Pd/SiO_2 i Pd-Au/SiO_2 w widmach TPR nie widać ujemnych pików związanych z wydzielaniem się wodoru wskutek rozkładu fazy β-PdH. Ich brak mógłby wskazywać na istnienie fazy wysoce zdyspergowanego palladu (lub stopu Pd-Au).

Wyniki chemisorpcji wodoru na katalizatorach Pd-Au/SiO_2 potwierdzają wcześniejsze spekulacje co do niedostatecznej homogeniczności próbek. Tabele 11 i 12 pokazują, że ilości wodoru liczone na zawartość palladu w próbce nie zmieniają się ze składem nominalnym Pd-Au, będąc dla próbek 2 % wag. na poziomie 0.819 ± 0.046 (przy przedziale ufności 95%). Wynik ten, w połączeniu z danymi dyfrakcji rengenowskiej, wskazuje, że dominująca część adsorpcji zachodzi na wysoce zdyspergowanym materiale, bogatym w pallad i niewykrywalnym rentgenowsko. Jest bardzo prawdopodobne, że faza ta jest odpowiedzialna za aktywność katalityczną w konwersji neopentanu.

We wcześniejszej pracy [74] dotyczącej konwersji neopentanu na epitaksjalnie orientowanych (111) filmach stopów Pd-Au otrzymano maksimum aktywności reakcji izomeryzacji dla składu ok. 12 % at. Au. Wynik ten stanowił impuls do badań dyspergowanych cząstek stopów Pd-Au na nośniku krzemionkowym. Jeśli katalityczne własności próbek preparatów Pd-Au/SiO_2 byłyby addytywne, możnaby wyciągnąć wniosek o złej homogeniczności bimetalu. Należy tu jednak zauważyć, że filmy Pd-Au(111) były otrzymywane drogą

naparowywania tych dwóch metali na mikę, po którym następowało wygrzewanie w wodorze w 500°C. Tak ostre pretraktowanie mogło prowadzić do zanieczyszczenia powierzchni filmów Pd-Au przez domieszki znajdujące się w mice. Do chwili obecnej wyniki otrzymane w pracy [74] nie zostały zweryfikowane przez badania prowadzone na monokryształach przy odpowiedniej kontroli czystości i składu powierzchni. Z drugiej strony wiadomo, że redukcja układu Pd/SiO_2 prowadzona w wysokich temperaturach (≥450°C) prowadzi do powstawania krzemków palladu, które z kolei wykazują całkiem odmienne własności katalityczne niż czysty pallad [1,2]. Podczas takiej redukcji selektywność do izomeryzacji wzrasta z ok. 30 do 80÷90 %. Powyższe wątpliwości spowodowały zastosowanie proszków Pd-Au do weryfikacji danych, otrzymanych dla filmów [74]. Tabela 18 dowodzi, że rzeczywiście domieszkowanie palladu złotem powoduje wzrost selektywności do izomeryzacji. Umiarkowany poziom selektywności (ok. 30 %) dla proszku palladowego przy niskich konwersjach (< 1.5 %), wzrasta aż do 70÷80 % dla dwóch badanych proszków Pd-Au. Tak znaczny wzrost selektywności wskazywał, że skład stopu Pd-Au powinien mieć pierwszorzędny wpływ na zachowanie się stopu w reakcji neopentanu z wodorem, co stanowiło obiecujący punkt wyjścia dla dalszego próbkowania cząsteczek bimetalicznych Pd-Au osadzonych na nośniku. Inne parametry, takie jak dyspersja metalu i oddziaływanie metal-nośnik także powinny być brane pod uwagę. Korzystnym elementem okazał się fakt, że w przypadku konwersji neopentanu na Pd/SiO_2 wpływ dyspersji metalu jest raczej nieznaczny [114].

Jednakże warunki obróbki katalizatora trzeba było tak dobrać, aby uniknąć znaczących oddziaływań metal-krzemionka. W związku z tym redukcja obiektów była prowadzona w temperaturach znacznie poniżej poziomu, od którego stwierdzono powstawanie krzemków palladu (450÷600°C, [1,2,115]).

Aktywność katalityczna (TOF) monometalicznego układu 2 % wag. Pd/SiO_2 jest porównywalna z wartościami otrzymanymi dla 10 % wag. Pd/SiO_2 z serii $Pd\text{-}Co/SiO_2$ i dla 2 % Pd/SiO_2 z serii Pd-

Cu/SiO_2. Rys. 35 przedstawia zależność pomiędzy aktywnością katalityczną i składem stopu Pd-Au dla próbek katalizatorów o napełnieniu metalem 2 % wag. Jest oczywiste, że aktywność katalityczna liczona na podstawie chemisorpcji wodoru nie zależy od stosunku Pd/Au. Ponieważ aktywność katalityczna 2 % wag. Au/SiO_2 była niemierzalnie niska (w zgodności z pracą [116]) można wysnuć wniosek, że katalitycznie czynne powierzchnie próbek Pd/SiO_2 i $Pd-Au/SiO_2$ posiadają prawie identyczny skład chemiczny. Rys. 35 sugeruje, że musi to być materiał bardzo bogaty w pallad (może nawet jest to czysty Pd). Wniosek ten jest zgodny z omówionymi już wcześniej wynikami chemisorpcji i badaniami XRD.

Energie aktywacji przedstawione na Rys. 37 wykazują niewielkie zmiany z zawartością Au w próbce. Zmiany te od ok. 50 kcal/mol (dla większości próbek) do 53 kcal/mol (dla $Pd25Au75/SiO_2$) wydają się być niewielkie w porównaniu do analogicznych zmian w przypadku układów 2 % wag. $Pd-Cu/SiO_2$, dla których rozpiętość wartości energii aktywacji wynosiła 8 kcal/mol (zob. Rys. 34). Ponieważ w tym ostatnim przypadku otrzymano dobrą homogeniczność stopów $Pd-Cu/SiO_2$, można sądzić, że porównanie zmian w energii aktywacji jest dodatkowym potwierdzeniem niedostatecznej homogenizacji stopu w przypadku katalizatorów $Pd-Au/SiO_2$.

Rys. 36 pokazuje zmiany selektywności izomeryzacji w funkcji składu fazy bimetalicznej Pd-Au w katalizatorach o wypełnieniu 2 % wag. Próbki o składzie nominalnym Pd96Au4, Pd90Au10 i Pd85Au15 choć nieznacznie, ale są bardziej selektywne niż pozostałe. Wynik ten jest w pewnej sprzeczności z wcześniejszymi wnioskami płynącymi z analizy aktywności katalitycznej. Nie jest jednak zaskoczeniem, ponieważ stopy Pd-Au wykazują wyższą od czystego palladu selektywność izomeryzacji w konwersjach n-heksanu [77,117] i n-heptanu [9]. Należy sądzić, że selektywność do izomeryzacji jest czulszym od aktywności katalitycznej (TOF) parametrem diagnostycznym do określenia stopnia oddziaływania palladu ze złotem. Trzeba podkreślić, że wzmocnienie selektywności izomeryzacji dla 2 % wag. $Pd-Au/SiO_2$ (o ok. $10\div15\%$)

nie jest tak duże jak w przypadku proszków Pd i Pd-Au (o ok. 40÷50%, zob. Tabela 18), może jednak wskazywać na istnienie niewielkiej zawartości złota w wysoce zdyspergowanej aktywnej fazie katalizatorów. W przypadku układów o zawartości metalu wynoszącej 10 % wagowych, Pd70Au30/SiO_2 był znacznie bardziej selektywny w kierunku izomeryzacji aniżeli Pd100/SiO_2 (o ok. 25% po prekalcynacji w 450°C, Tabela 16). Wskazywałoby to na lepsze stopowanie metali w próbkach 10 %-owych niż w katalizatorach 2 % wag. Pd-Au/SiO_2. Należy jednak zwrócić uwagę, że w obu przypadkach poziom selektywności izomeryzacji dla Pd100/SiO_2 jest nieco wyższy niż dla proszku palladowego. Ponadto, mimo odpowiednio dobranych warunków obróbki katalizatorów, nie można wykluczyć istnienia pewnego oddziaływania palladu z krzemionką w wyniku długotrwałej (15 godzin) redukcji w 380°C. Utrudnia ono bowiem analizę oddziaływań Pd-Au na podstawie próbkowania katalitycznego. Zastosowane warunki redukcji wydawały się być kompromisem pozwalającym na otrzymanie dobrze wymieszanych wewnątrz i nadal silnie zdyspergowanych cząstek Pd-Au, bez pojawienia się oddziaływań palladu z krzemionką. Miarą tych ostatnich mogłyby być różnice między chemisorpcją wodoru i tlenku węgla. W pracach [1,2] wykazano, że oddziaływanie Pd z SiO_2 obniża ilości chemisorbowanego wodoru, podczas gdy chemisorpcja CO zmniejsza się nieznacznie. Wstępne badania chemisorpcyjne wskazywały na brak znaczących ilościowych różnic między adsorpcją wodoru i CO (zob. Tabela 11) po redukcji przez 15 godzin w 380°C, podczas gdy temperatura 450°C wprowadzała pewne zmiany [1,2,115]. W związku z powyższym można sądzić, że konwersja neopentanu jest bardziej czułą metodą próbkowania powierzchni niż chemisorpcja.

Badanie reakcji neopentanu na katalizatorach z zawartością 10 % wag. metalu (Pd100 i Pd70Au30) po ich wyprażeniu w 750°C i redukcji w 380°C przez 15 godzin pokazuje raczej umiarkowane selektywności izomeryzacji (30÷40 %) (zob. Tabela 17). Taki poziom selektywności do izomeryzacji może wynikać z niewielkiej dyspersji fazy metalicznej, a zatem i mniejszej powierzchni granicy faz metal-nośnik, mimo długotrwałej redukcji w 380°C. Jest zaskoczeniem, że wysoko spieczony 10 % wag. Pd70Au30/SiO_2

nie wykazuje selektywności izomeryzacji wyższej od spieczonego 10 % Pd100/SiO_2 (Tabela 17), chociaż analiza XRD pokazuje obecność dwóch faz stopowych (jedną z ok. 4 % at. Au i drugą z ok. 56 % Au). Wyjaśnieniem tego faktu może być intensywna segregacja palladu w stopach Pd-Au, nie do uniknięcia po kalcynacji w powietrzu w 750°C [89], której skutków nie jest w stanie przezwyciężyć 15-godzinna redukcja w 380°C.

Przypuszczenie, że długotrwała redukcja w 380°C wysoce zdyspergowanych katalizatorów Pd-Au/SiO_2 może prowadzić do oddziaływania Pd z SiO_2, zostało poparte przez badanie porównawcze metodą XPS (przeprowadzone w warunkach *ex situ*) próbki 10 % wag. Pd70Au30/SiO_2 po dwóch pretraktowaniach: a) kalcynacji w 450°C i redukcji w 380°C, i b) spiekaniu w 750°C i redukcji w 380°C. Jak wykazano wcześniej, prażenie w 750°C prowadzi do poprawy homogeniczności stopu i jednocześnie do silnego spieczenia metalu (Tabela 12). Niewielki pik przy 99.2 eV w sąsiedztwie głównego sygnału Si 2*p* przy 103.4 eV jest widziany w widmie XPS niespieczonej (o większej dyspersji) próbki (Rys. 31, krzywa a). Ten mały sygnał może być przypisany zredukowanym indywiduom (ang. "species") krzemowym w krzemku palladu. Ponieważ spieczona próbka takiego piku nie daje (Rys. 31, krzywa b), należy przyjąć, że zredukowane indywidua krzemowe muszą być w bliskim sąsiedztwie cząstek metalu, tworząc coś w rodzaju "kleju chemicznego" między metalem i nośnikiem.

6.3.3. Porównanie układów Pd-Cu/SiO_2 i Pd-Au/SiO_2 w katalitycznej konwersji n-heksanu z wodorem

Na podstawie dyskusji przeprowadzonej w poprzednich punktach można wnioskować, że układy katalityczne Pd-Cu/SiO_2 są stopami homogenicznymi, natomiast układy Pd-Au/SiO_2 nie. Ponieważ reakcja n-heksanu jest bardziej złożona od konwersji neopentanu, powinna dostarczyć (podobnie jak w przypadku 10 % wag. Pd-Co/SiO_2) więcej danych pozwalających na pogłębioną charakteryzację badanych stopów.

Analiza wyników w Tabelach 19 i 20 wskazuje na istnienie różnic w aktywności katalitycznej obu serii układów

różnic w aktywności katalitycznej obu serii układów bimetalicznych. Dane o aktywności katalitycznej, przedstawione na wykresie (Rys. 39) w funkcji zawartości metalu grupy 11 (Cu, Au), wyraźnie pokazują duże różnice między Pd-Cu/SiO_2 i Pd-Au/SiO_2. W przypadku stopów Pd-Cu widać efekt synergetyczny (Rys. 39a), natomiast dla Pd-Au aktywność niewiele się zmienia w funkcji składu stopu (Rys. 39b). Zatem można uznać aktywność katalityczną (wyrażoną przez TOF) za parametr potwierdzający niedostateczną homogeniczność stopów serii Pd-Au/SiO_2. Do podobnego wniosku prowadzi analiza wykresu (Rys. 41) energii aktywacji konwersji n-heksanu w funkcji zawartości Cu lub Au w stopie. Dla serii 2 % wag. Pd-Au/SiO_2 wpływ rozcieńczania układu przez metal grupy 11 jest mniej wyraźny niż dla katalizatorów bimetalicznych Pd-Cu/SiO_2. W tym ostatnim przypadku energia aktywacji wzrasta z ok. 210 kJ/mol (dla palladu) do ok. 240 i 260 kJ/mol dla układów stopowych Pd-Cu/SiO_2. Wzrost ten pokazuje, że pomiędzy Pd a Cu ma miejsce intensywne wzajemne oddziaływanie, podczas gdy w przypadku Pd-Au mniejsze zmiany w energii aktywacji wskazywałyby na niedostateczną homogeniczność tych stopów.

Dane dotyczące selektywności (Tabele 19 i 20) wykazują tylko nieznaczne różnice pomiędzy dwoma seriami katalizatorów bimetalicznych. Są to jednak wyniki dla katalizatorów, które uległy samozatruciu. Natomiast znaczące zmiany w selektywności do izomeryzacji zachodzą w początkowym etapie reakcji, zanim zostanie osiągnięta najwyższa temperatura jej prowadzenia (Rys. 40a i b). Z wykresów wynika, że w przypadku układów Pd-Cu występuje duży wzrost selektywności ze wzrostem zawartości miedzi w stopie, natomiast selektywność dla serii Pd-Au/SiO_2 pozostaje prawie niezmieniona. Wskazywałoby to na lepszą homogeniczność stopu w przypadku serii Pd-Cu/SiO_2.

Zastosowanie konwersji n-heksanu jako testu do badania homogeniczności stopu potwierdziło wnioski otrzymane przy użyciu konwersji neopentanu jako sondy katalitycznej. Trzeba jednak zaznaczyć, że z uwagi na istotne samozatruwanie katalizatorów, korzyści płynące z zastosowania bardziej złożonej reakcji,

mogącej dostarczyć większej ilości parametrów charakteryzujących badane obiekty, zostały zmniejszone. Zatem neopentan nadal może być uważany za unikatową sondę katalityczną. W przeciwieństwie bowiem do innych alkanów nie może przekształcić się do olefin i jonów karbeniowych bez zmian w łańcuchu węglowym; tak więc dezaktywacja katalizatora w tym przypadku jest niewielka. Stwierdziwszy, że w przypadku n-heksanu samozatruwanie katalizatora jest nie do uniknięcia (nawet przy niskich konwersjach), spróbowano wykorzystać ten fakt w testowaniu katalizatorów 2 % wag. Pd-Cu/SiO_2 i 2 % wag. Pd-Au/SiO_2. Zmiany aktywności katalitycznej wybranych układów w zależności od czasu trwania reakcji (ang. "time-on-stream") zostały pokazane na Rys. 42. Okazało się, że dla katalizatorów Pd50Au50/SiO_2 i Pd100/SiO_2 występuje poważna dezaktywacja (o ok.60%), podczas gdy w przypadku Pd50Cu50/SiO_2 analogiczna zmiana była dwukrotnie mniejsza. Jest to kolejne potwierdzenie, że układ Pd-Au zachowuje się podobnie do czystego palladu, co sugeruje brak wzajemnego oddziaływania składników stopu.

Poprzednie prace dotyczące katalitycznego zachowania układu Pd-Au w reakcji konwersji n-heksanu z wodorem [77,117] sugerowały, że izomeryzacja przebiega mechanizmem cyklicznym-C_5 (przez pierścień 5-członowy). Wynikało to z badań związków znaczonych węglem ^{13}C na Pd-Au/γ-Al_2O_3 [117], a potwierdzeniem tej możliwości była wartość stosunku 2-metylopentanu do 3-metylopentanu (2MP/3MP) bliska 2, otrzymana dla proszków Pd-Au [77]. Tabele 19 i 20 pokazują, że stosunek 2MP/3MP był najczęściej większy od 2, osiągając wartość 5÷6. Należy sądzić, że wskazuje to na większy udział mechanizmu "bond-shift" w reakcji izomeryzacji niż w przypadku poprzednich prac [77,117], gdzie przeważał mechanizm cykliczny. Sprzeczność ta może być wyjaśniana faktem prowadzenia badań katalizatorów Pd-Au/SiO_2 w niższych temperaturach (240÷300°C wobec >300°C) niż poprzednicy. Z innych prac wynika, że cyklizacja-C_5 i mechanizm cykliczny-C_5 izomeryzacji na katalizatorze 10 % wag. Pt/Al_2O_3 ma znacznie wyższą energię aktywacji niż mechanizm "bond-shift" - mianowicie ok. 300 wobec ok. 230 kJ/mol [118]. Zatem nie stanowi zaskoczenia

mniejszy udział mechanizmu cyklicznego w niższych temperaturach prowadzenia reakcji. Energie aktywacji konwersji n-heksanu na katalizatorach 2 % wag. Pd-Cu/SiO_2 (210÷260 kJ/mol) i 2 % wag. Pd-Au/SiO_2 (200÷220 kJ/mol) wskazują, że udział mechanizmu cyklicznego jest nieistotny.

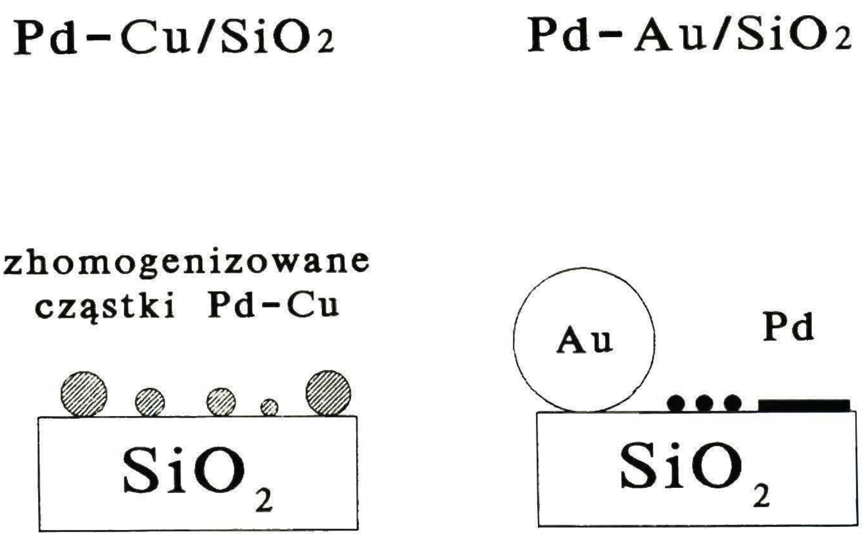
Podobne różnice istnieją w rozkładzie produktów hydrogenolizy. W pracach [77,117] głównym produktem hydrogenolizy był metan. W niniejszej pracy obserwowano więcej propanu w produktach hydrogenolizy, co wskazuje na większy udział rozszczepienia wewnętrznego. Znowu ta niezgodność może być wyjaśniona prowadzeniem reakcji w niższych temperaturach niż w [77,117] i być może przez pracę przy bardzo niskich stopniach konwersji. Współczynniki fragmentacji, ζ, charakteryzujące głębokość hydrogenolizy miały wartość ok. 2. Wskazuje to na fakt, że hydrogenoliza n-heksanu daje głównie produkty pierwotne, tzn. propan nie może być uważany za wynik sukcesywnego rozszczepiania substratu. Wysoka wartość parametru rozszczepienia M_f dowodzi ukierunkowania hydrogenolizy na rozszczepienie wewnętrzne (Tabele 19 i 20). Wyniki te są zgodne z danymi dla konwersji n-heksanu na katalizatorze 10 % wag. Pd/SiO_2, co pokazuje Rys. 23b, na którym wartość M_f z ok. 10.5 w temperaturze 280°C spada do ok. 7.5 w 300°C i ok. 4.5 w 320°C.

7. PODSUMOWANIE DYSKUSJI I KOŃCOWE WNIOSKI

Charakteryzacja bimetalicznych układów nośnikowych na bazie palladu, a mianowicie Pd-Co, Pd-Cu i Pd-Au na krzemionce wykonana w niniejszej pracy doprowadziła do uzyskania materiału doświadczalnego umożliwiającego wysunięcie pewnych istotnych wniosków końcowych:

1. Zastosowanie metod katalitycznego próbkowania (ang. "catalytic probing" - metody chemisorpcyjne, TPR i reakcje-sondy: konwersje neopentanu, n-heksanu i metylocyklopentanu) pozwoliło na przeprowadzenie diagnostyki składu powierzchniowego oraz stopnia zhomogenizowania bimetalicznej fazy aktywnej zdyspergowanej na nośniku krzemionkowym.

2. Stwierdzono, że zastosowana w pracy metoda preparatyki obiektów stopowych zawierających pallad daje odmienne wyniki dla różnych układów. W przypadku Pd-Co/SiO_2 oraz Pd-Cu/SiO_2 impregnacja kapilarna krzemionki z roztworu chlorków odpowiednich metali prowadzi do dobrego wymieszania składników stopu, przy czym wymieszanie to uzyskuje się już w stanie prekursorowym, tzn. przed przystąpieniem do wysokotemperaturowej redukcji obiektów. Natomiast w przypadku układu Pd-Au/SiO_2 homogenizacja składników stopu jest niedostateczna. Stopniowe usuwanie rozpuszczalnika z porów krzemionki (zatężanie roztworu impregnującego) powoduje selektywne wytrącanie się dużych aglomeratów złota, zaś faza bogata w pallad stanowi zalążek fazy bardzo silnie zdyspergowanej. Różnicę w finalnej strukturze układów Pd-Cu/SiO_2 (dobra homogeniczność) i Pd-Au/SiO_2 (nieodpowiednie wymieszanie składników) przedstawia w sposób bardzo uproszczony Rys. 43.
   Impregnacja nie jest zatem uniwersalną metodą przygotowania układów bimetalicznych, chociaż w wielu przypadkach daje dobre wyniki. Ze względu na swoją prostotę jest jednak do dzisiaj bardzo często stosowana. Udokumentowanie tego faktu stanowią wyniki szeregu prac, opublikowanych w ostatnich



Rys. 43. Model katalizatorów Pd-Cu/SiO_2 i Pd-Au/SiO_2. Dla uproszczenia fazę bogatą w złoto oznaczono jako Au, a fazę bogatą w pallad - Pd.

kilku latach: [119] - Pt-Au/SiO_2, [120] - Pt-Sn/Al_2O_3, [121] - Pd-Cu/Al_2O_3, [122] - Ru-Cu/SiO_2, [123] - Pd-Fe(Co,Ag)/C, [124] - Pd-Zn/SiO_2, [125] - Pd-Co/SiO_2 i [126] - Pd-Cu/SiO_2. Trzeba podkreślić, że optymalizacja metody preparatyki nie była celem tej pracy. Wydawało się nawet korzystne, aby zamierzone badania dotyczyły obiektów o różnym stopniu zhomogenizowania fazy aktywnej katalizatorów. Dlatego fakt wystąpienia niedostatecznego wymieszania złota z palladem w katalizatorach 2 % wag. Pd-Au/SiO_2 okazał się być korzystny z punktu widzenia weryfikacji przydatności zastosowanych metod charakteryzowania układów stop palladu/nośnik.

3. W przypadku układu Pd-Co/SiO_2 stwierdzono segregację powierzchniową palladu. Wskazuje na to porównanie wyników uzyskanych za pomocą XRD i chemisorpcji wodoru. Segregacja ta została potwierdzona przez wyniki badań XPS zredukowanych

stopów $Pd-Co/SiO_2$.
Ze względu na brak możliwości wykonania pomiarów z użyciem komory preparatywnej w przypadku katalizatorów $Pd-Au/SiO_2$, zastosowanie metody XPS nie mogło przynieść poprawnej odpowiedzi odnośnie składu powierzchniowego tych obiektów. Badania XPS były natomiast istotne w wykazaniu istnienia oddziaływań Pd-Si spowodowanych długotrwałą redukcją w wodorze w temperaturze 380°C.

4. Zastosowanie konwersji węglowodorów nasyconych jako reakcji-sond umożliwiło diagnozowanie własności powierzchniowych przygotowanych obiektów bimetalicznych:

Konwersja neopentanu

Stwierdzenie wyraźnych efektów synergetycznych w przypadku układu 10 % wag. $Pd-Co/SiO_2$ (bardzo wyraźne maksimum selektywności w kierunku izomeryzacji oraz minimum aktywności reakcji konwersji na wykresach odpowiednich zależności od składu stopu) sugeruje wysoki stopień homogenizacji tych obiektów. Dla układów przygotowanych z celowo założonym brakiem homogeniczności (1 % wag. $Pd-Co/SiO_2$) efektów takich nie ma lub są bardzo słabo zaznaczone.

Dla układów $Pd-Cu/SiO_2$ uzyskany efekt synergetyczny, widoczny dla zależności: selektywność do izomeryzacji - skład stopu, przypomina podobną zależność uzyskaną wcześniej dla dobrze zhomogenizowanych grubych filmów Pd-Cu (111), [75]. Wynik ten sugeruje uzyskanie wysokiego stopnia wymieszania obu metali zdyspergowanych na krzemionce. Jednakże analogiczny układ palladu ze złotem nie wykazuje podobnego zachowania katalitycznego: zarówno aktywność jak i selektywność nie wykazują własności synergetycznych, uzyskanych wcześniej dla dobrze zhomogenizowanych filmów Pd-Au (111) [74]. Własności katalityczne stopów $Pd-Au/SiO_2$ są bardzo zbliżone do własności monometalicznego układu Pd/SiO_2, ponieważ to silnie zdyspergowana faza prawie czystego palladu, oddzielona od dużych aglomeratów bogatych

w złoto, decyduje o własnościach katalitycznych próbek.

Konwersja n-heksanu i metylocyklopentanu

Ze względu na znaną możliwość szybkiej dezaktywacji katalizatorów zawierających pallad, zastosowanie powyższych reakcji dla sondowania powierzchni fazy aktywnej musiało dotyczyć warunków bardzo krótkiego czasu kontaktu reagentów z katalizatorem. W przypadku badania układu Pd-Co/SiO_2 cel ten został zrealizowany dzięki pracy w reżimie impulsowym. Stwierdzono wówczas nieznaczne samozatruwanie się obiektów. Badanie reakcji dłuższych węglowodorów nie tylko potwierdziło wnioski płynące z badania konwersji neopentanu, ale dodatkowo dostarczyło informacji, które w głębszym stopniu charakteryzują pewne obszary stężenia bimetalu (szczególnie obszar między 25 a 75 % at. Co). Ze względu na drastycznie różnice we własnościach krakingowych obu metali, bardzo bogate w szczegóły widmo produktów hydrogenolizy stanowi dodatkowy element diagnostyczny powierzchni układów Pd-Co.

Dla układów Pd-Cu/SiO_2 i Pd-Au/SiO_2 badanych w układzie przepływowym, uzyskane relacje dotyczą własności początkowych, tzn. otrzymanych dla bardzo niskich stopni przereagowania (<< 1 %). Aktywność katalizatorów Pd-Au/SiO_2 nie zależy od składu stopu, podczas gdy w przypadku stopów Pd-Cu/SiO_2 uzyskuje się maksimum. Jest to potwierdzenie wyników otrzymanych w konwersji neopentanu. Ponadto, dodatkowo przeprowadzone doświadczenia pokazały różny sposób dezaktywowania się obu układów: stopy Pd-Cu/SiO_2 dezaktywują się nieznacznie w czasie, podczas gdy układy Pd-Au/SiO_2 wykazują gwałtowny spadek aktywności podobny do zachowania katalitycznego czystego palladu (Pd/SiO_2). Porównanie tych wyników potwierdza fakt różnego stopnia homogenizacji metali w nośnikowych układach Pd-Cu i Pd-Au.

Badanie reakcji konwersji neopentanu, n-heksanu i metylocyklopentanu na nośnikowych katalizatorach

bimetalicznych na bazie palladu dostarczyło wielu nowych informacji dotyczących mechanizmu powyższych reakcji. Należy podkreślić, że reakcje te były badane na tych układach po raz pierwszy. Szczególnie interesujących informacji dostarczyła reakcja n-heksanu. W przypadku układu Pd-Co/SiO_2 wykazano, że powyżej 300°C izomeryzacja biegnie mechanizmem cyklicznym, natomiast udział mechanizmu typu "bond-shift" jest bardziej zaznaczony w niższych temperaturach (dla układów Pd-Cu/SiO_2 i Pd-Au/SiO_2).

8. CYTOWANA LITERATURA

1. W. Juszczyk, Z. Karpiński, J. Pielaszek, I. Ratajczykowa, Z. Stanasiuk, [w:] *Proc. 9th Int. Congr. Catal. Calgary, 1988* (M.J. Phillips, M. Ternan, ed.), Vol. 3, p. 1238. The Chemical Institute of Canada, Ottawa, 1988.
2. W. Juszczyk, Z. Karpiński, *J. Catal.* **117**, 519 (1989).
3. W. Juszczyk, Z. Karpiński, J. Pielaszek, J.W. Sobczak, *New J. Chem.* **17**, 573 (1993).
4. W. Juszczyk, Z. Karpiński, I. Ratajczykowa, Z. Stanasiuk, J. Zieliński, L.-L. Sheu, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* **120**, 68 (1989).
5. Z. Karpiński, W. Juszczyk, J. Herbich, J. Michalik, *Catal. Lett.* **5**, 197 (1990).
6. H. Kluksdahl, US Patent 3,415,737 (1968), CA 70, 69954b.
7. J.H. Sinfelt, US Patent 3,953,368 (1976), CA 85, 80771v.
8. J.H. Sinfelt, US Patent 3,684,693 (1972); J.H. Sinfelt (to Esso Res. and Eng. Co.) Ger. Offen. 2,153,475 (1973).
9. J.H. Sinfelt, A.E. Barnett, G.W. Dembinski, US Patent 3,442,973 (1969), CA 71, 41018w.
10. P.N. Rylander, *"Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals"*, Academic Press, 1967.
11. H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta.* **35**, 446 (1952).
12. E.G. Allison, G.C. Bond, *Catal. Rev.* **7**, 233 (1973).
13. N.F. Mott, *Proc. Phys. Chem.* **47**, 571 (1935).
14. D.A. Dowden, P.W. Reynolds, *Discuss. Faraday Soc.* **8**, 184 (1950).
15. N.D. Lang, H. Ehrenreich, *Phys. Rev.* **168**, 605 (1968).
16. P. Soven, *Phys. Rev.* **156**, 809 (1967).
17. P. Soven, *Phys. Rev.* **178**, 1136 (1969).
18. B. Velicky, S. Kirkpatrick, H. Ehrenreich, *Phys. Rev.* **175**, 747 (1968).
19. V. Ponec, Adv. Catal. **32**, 149 (1983)].
20. W.M.H. Sachtler, R.A. van Santen, *Adv. Catal.* **26**, 69 (1977).
21. R.A. van Santen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **101**, 121 (1982).
22. F.L. Williams, D. Nason, *Surf. Sci.* **45**, 377 (1974).
23. M. Chen, T. Wang, L.D. Schmidt, *J. Catal.* **60**, 356 (1979).

24. W.H.M. Sachtler, R.A. van Santen, *Appl. Surf. Sci.* **3**, 121 (1979).
25. D.F. Ollis, *J. Catal.* **23**, 131 (1971)).
26. J.J. Burton, E. Hyman, D.G. Fedak, *J. Catal.* **37**, 106 (1975).
27. J.H. Scofield, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **8**, 129 (1976).
28. S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **11**, 577 (1988).
29. J.W. Niemantsverdriet, [w:] *Spectroscopy in Catalysis*, VCH Verlag, Weinheim, 1993, rozdział 3, str. 51-55.
30. T. Edmonds, [w:] *Characterisation of Catalysts* (J.M. Thomas, R.M. Lambert, ed.), Wiley, Chichester, 1980, str. 30.
31. B.A. Sexton, A.E. Hughes, K. Foger, *J. Catal.* **77**, 85 (1982).
32. S.H. Chien, B.N. Shelimov, D.E. Resasco, E.H. Lee, G.L. Haller, *J. Catal.* **77**, 301 (1982).
33. S.C. Fung, J. Catal. **76**, 225 (1982).
34. C.D. Wagner, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **7**, 215 (1975)
35. L.M. Eshelman, A.M. de Jong, J.W. Niemantsverdriet, *Catal. Lett.* **10**, 201 (1991).
37. F. Delannay, E.N. Haeussler, B. Delmon, *J. Catal.* **66**, 469 (1980).
38. S. Kasztelan, J. Grimblot, J.P. Bonelle, *J.Phys. Chem.* **91**, 1503 (1987).
38. U. Lindner, H. Papp, *Appl. Surf. Sci.* **32**, 75 (1988).
39. S.M. Davis, *Catal. Lett.* **1**, 85 (1988).
40. G.B. Hoflund, A.L. Grocan, Jr., D.A. Asbury, *J. Catal.* **109**, 226 (1988).
41. J.H. Sinfelt, G.H. Via, F.W. Lytle, *J. Chem. Phys.* **72**, 4832 (1980).
42. J.H. Sinfelt, G.H. Via, F.W. Lytle, R.B. Greegor, *J. Chem. Phys.* **75**, 5527 (1981).
43. J.H. Sinfelt, G.H. Via, F.W. Lytle, *J. Chem. Phys.* **76**, 2779 (1982).
44. R.W. Joyner, [w:] *Characterisation of Catalysts* (J.M. Thomas, R.M. Lambert, ed.), Wiley, Chichester, 1980, str. 237.

45. J. Zieliński, A. Borodziński, *Appl. Catal.* **13**, 305 (1985).
46. N. Sheppard, T.T. Nguyen, [w:] *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy* (R.J.H. Clark, R.E. Hester, ed.), Heyden, London, 1978, Vol. 5, str. 67.
47. G. Blanchard, H. Charcosset, H. Dexpert, E. Freund, C. Leclercq, G. Martino, *J. Catal.* **70**, 168 (1981).
48. S.D. Robertson, B.D. McNicol, J.H. De Baas, S.C. Kloet, J.W. Jenkins, *J.Catal.* **37**, 424 (1975).
49. N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, B.D. McNicol, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **24**, 233 (1982).
50. E. Myasaki, *J.Catal.* **65,** 84 (1980)
51. J.R. Anderson, K.C. Pratt, [w]: *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*, rozdział 1, str. 13-18, Academic Press Australia, 1985.
52. J.R. Anderson, K.C. Pratt, [w:] *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*, rozdział 1, str. 6-11, Academic Press Australia, 1985.
53. R. Gomez, S. Fuentes, F.J. Fernandez de Valle, A. Campero, J.M. Ferreira, *J. Catal.* **38,** 47 (1975).
54. J.R. Anderson, K. Foger, R.J. Breakspere, *J. Catal.* **57**, 458 (1979).
55. J.H. Sinfelt, Y.L. Lam, J.A. Cusumano, A.E. Barnett, *J. Catal.* **42**, 227 (1976).
56. K. Foger, J.R. Anderson, *J. Catal.* **64**, 448 (1980).
57. G. Corro, A. Maubert, R. Gomez, *New J. Chem.* **3,** 755 (1979).
58. R.L. Burwell, Jr., *Catal. Lett.* **5** , 237 (1990).
59. J.H. Sinfelt, *Adv.Catal.* **23**, 91 (1973).
60. A. Cimino, M. Boudart, H.S. Taylor, *J. Phys. Chem.* **58**, 796 (1954).
61. F.G. Gault, *Adv. Catal.* **30**, 1 (1981).
63. J.R. Anderson, *Adv. Catal.* **23**, 1 (1973).
64. J.K.A. Clarke, J.J. Rooney, *Adv. Catal.* **25**, 125 (1976).
64. J.R. Anderson, N.R. Avery, *J. Catal.* **5**, 446 (1966).
65. M.A. Mc Kervey, J.J. Rooney, N.G. Samman, *J. Catal.* **30**, 330 (1973).
66. Y. Barron, G. Maire, J.M. Muller, F.G. Gault, *J. Catal.* **5**, 428 (1966).

67. M. Boudart, *Adv. Catal.* **20**, 153 (1969).
68. F. Figueras, R. Gomez, M. Primet, *Advan. Chem. Ser.* **1973**, 121 (Molecular Sieves, 3rd International Conference), str. 480.
69. D.V. Sokolskii, British Patent 1,258,371 (1971), CA 76, P 104360c.
70. *Binary Alloy Phase Diagrams*, pod red. T.B.Massalskiego, American Society for Metals, Vol. 2, Metals Park, Ohio, 1986.
71. W. Palczewska, *Adv. Catal.* **24**, 245 (1975).
72. W. Palczewska, [w:] *Hydrogen Effects in Catalysis. Fundamentals and Practical Applications* (Z. Paál, P.G. Menon ed.), rozdział 14, str. 373. Marcel Dekker, New York, 1988.
73. Z. Karpiński, *Adv. Catal.* **37**, 45 (1990).
74. Z. Karpiński, *J. Catal.* **77**, 118 (1982).
75. Z. Karpiński, W. Juszczyk, J. Stachurski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **81**, 1447 (1985)
76. V. Ponec, W.M.H. Sachtler, *Proc. 5th Int. Congr. Catal., Miami Beach, 1972* (J.W. Hightower,ed.), Vol. 1, str. 645. North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1973, .
77. C. Visser, J.G.P. Zuidwijk, V. Ponec, *J. Catal.* **35**, 407 (1974).
78. A. Peter, J.K.A. Clarke, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **72**, 1201 (1976).
79. Z. Karpiński, J.K.A. Clarke, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **71**, 2310 (1975).
80. R. Bouwman, G.J.M. Lippets, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* **25**, 350 (1972).
81. J.E. Benson, H.S. Hwang, M. Boudart, *J. Catal.* **30**, 146 (1973).
82. C.A. Leon y Leon, M.A. Vannice, *Appl. Catal.* **69**, 291 (1991).
83. C.A. Leon y Leon, M.A. Vannice, *Appl. Catal.* **69**, 305 (1991).
84. R.C. Reuel, C.H. Bartholomew, *J. Catal.* **85**, 63 (1984).
85. J. Pielaszek, *Z. f. Kristallographie* **185** , 703 (1988).
86. J. Pielaszek, [w:] *Advanced Methods in X-ray and Neutron Structure Analysis of Materials* (J. Hasek, ed.), Plenum Press, New York, 1989, str. 209.

87. C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Taylor, J.A. Raymond, L.H. Gale, *Surf. Interface Anal.* **3**, 211 (1981).
88. B.J. Wood, H. Wise, *Surf. Sci.* **52**, 151 (1975).
89. G. Maire, L. Hilaire, P. Legare, F.G. Gault, A. O'Cinneide, *J. Catal.* **44**, 293 (1976).
90. L.Z. Mezey, J. Giber, W. Hofer, P. Varga, *Surf. Sci.* **234**, 197 (1990).
91. Z. Paál, P. Tétényi, *React. Kinet. Catal. Lett.* **7**, 39 (1977).
92. R. Feenestra, D.G. de Groot, J.P. Burger, A. Menovski, *J. Less-Common Met.* **130**, 375 (1987).
93. M. Shamsuddin, O.J. Kleppa, *J. Chem. Phys.* **80**, 3760 (1984).
94. Z. Paál, P. Tétényi, *Nature* **267**, 234 (1977).
95. Z. Paál, P. Tétényi, [w:] *Catalysis Specialists Periodical Reports* (G.C. Bond, G. Webb, ed.), Vol. 5, str. 80. The Royal Soc. Chem., London, 1982.
96. M. Hajek, S. Corolleur, C. Corolleur, G. Maire, A. O'Cinneide, F.G. Gault, *J. Chim. Phys.* **71**, 1329 (1974).
97. J.R.H. Van Schaik, R.P. Dessing, V. Ponec, *J. Catal.* **38**, 273 (1975).
98. O.V. Bragin, Z. Karpiński, K. Matusek, Z. Paál, P. Tétényi, *J. Catal.* **56**, 219 (1979).
99. T. Paryjczak, J. Rynkowski, S. Karski, *J. Chromatogr.* **188**, 254 (1980).
100. M.J. Dees, V. Ponec, *J.Catal.* **119**, 376 (1989).
101. Z. Paál, P. Tétényi, M. Dobrovolszky, *React. Kinet. Catal. Lett.* **37**, 163 (1988).
102. S. Zyade, F. Garin, G. Maire, *New J. Chem.* **11**, 429 (1987).
103. H. Matsumoto, Y. Saito, Y. Yoneda, *J. Catal.* **22**, 182 (1971).
104. K. Foger, J.R. Anderson, *J. Catal.* **54**, 318 (1978).
105. M. Boudart, A.W. Aldag, L.D. Ptak, J.E. Benson, *J. Catal.* **11**, 35 (1968).
106. T. Kościelski, Z. Karpiński, Z. Paál, *J. Catal.* **77**, 539 (1982).
107. J.L. Carter, J.A. Cusumano, J.H. Sinfelt, *J. Catal.* **20**, 223 (1971).
108. Z. Karpiński, T. Kościelski, *J. Catal.* **63**, 313 (1980).

109. Z. Paál, M. Dobrovolszky, P. Tétényi, *React. Kinet. Catal. Lett.* **12,** 131 (1979).
110. Z. Paál, *Catal. Today* **2,** 595 (1988).
111. A.D. van Langeveld, H.A.C.M. Hendrickx, B.E. Nieuwenhuys, *Thin Solid Films* **109,** 179 (1983).
112. A. Noordermeer, G.A. Kok, B.E. Nieuwenhuys, *Surf. Sci.* **172,** 349 (1986).
113. H.C. de Jongste, V. Ponec, *J. Catal.* **63,** 389 (1980)
114. Z. Karpiński, J.B. Butt, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* **119,** 521 (1989).
115. R.L. Moss, D. Pope, B.J. Davis, D.H. Edwards, *J. Catal.* **58,** 206 (1979).
116. K. Balakrishnan, J. Schwank, *J. Catal.* **132,** 451 (1991).
117. A. O'Cinneide, F.G. Gault, *J. Catal.* **37,** 311 (1975).
118. G. Maire, F.G. Garin, [w:] *Catalysis - Science and Technology* (J.R. Anderson, M. Boudart, ed.), Vol. 6, str. 180. Akademie-Verlag, Berlin, 1985.
119. K. Balakrishnan, A. Sachdev, J. Schwank, *J. Catal.* **121,** 441 (1990).
120. K. Balakrishnan, J. Schwank, *J. Catal.* **127,** 287 (1991).
121. K.I. Choi, M.A. Vannice, *J. Catal.* **131,** 36 (1991).
122. M. Sprock, X. Wu, T.S. King, *J. Catal.* **138,** 617 (1992).
123. B. Coq, S. Hub, F. Figueras, D. Tournigant, *Appl. Catal. A* **101,** 41 (1993).
124. B.E. Green, C.S. Sass, L.T. Germinario, P.S. Wehner, B.L. Gustafson, *J. Catal.* **140,** 406 (1993).
125. W. Juszczyk, Z. Karpiński, D. Łomot, J. Pielaszek, Z. Paál, A.Yu.Stakheev, *J. Catal.* **142,** 617 (1993).
126. W. Juszczyk, Z. Karpiński, D. Łomot, J. Pielaszek, *Polish J. Chem.* **67,** 1183 (1993).